This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

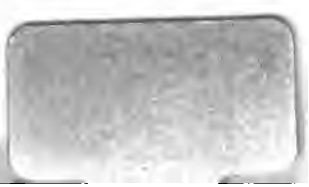
WIDENER LIBRARY
HX GQ7I V

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM

Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNZEHNTER BAND.

LEIPZIG, 1875.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 11.

LEIPZIG, 1875.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285.210

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

INHALT
des elften Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(15. Januar 1875.)

Seite

C. Neubauer: Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure 1

H. Kolbe: Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure 9

Derselbe: Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoësäure durch Umwandlung der Salicylsäure 24

H. Laspeyres: Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers 26

G. Hüfner: Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen (Dritte Abhandlung) 43

Zweites Heft.

(31. Januar 1875.)

Dr. W. Wagner: Praktische Beobachtungen über die Wirkungen der Salicylsäure 57

Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg:

Digitized by Google

Seite

I. Hermann Kämmerer: Ueber den Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure im Wasser 63
II. Friedrich Gramp: Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser 72
III. Derselbe: Ueber die quantitative Analyse des Zinnobers 77
IV. Hermann Kämmerer: Ueber den Chromgehalt des Smirgels und des Bolus 79
R. Schneider: Notiz über das Verhalten des Halbschwefelkupfers gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd 80
Derselbe: Ueber neue Schwefelsalze 82

Drittes, viertes und fünftes Heft.

(30. März 1875.)

Richard Maly: Ueber die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone 97
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:
XIV. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods 133
XV. Die Säuren des Phosphors und Arsens 154
C. Barfoëd: Ueber Arabin 186
E. Marckwort und G. Hüfner: Ueber ungeformte Fermente und ihre Wirkungen; IV. Abhandlung: Ueber den Einfluss der Zeit, der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen und der Temperatur auf die Menge des vom Emulsin zersetzten Amygdalins 194
E. Drechsel: Ueber Cyanamid (vorläufige Mittheilung) .. 209
Dr. Karl Fontheim: Ueber die Wirkung der Salicylsäure als Arzneimittel 211
H. Kolbe: Weitere Mittheilung über Wirkungen der Salicylsäure 213
Prof. Dr. Zürn: Die Salicylsäure in der Veterinärpraxis 215
Dr. Endemann: Lösliche basische Zirconerdesalze 219

Digitized by Google

Seite

Emil Linke: Ueber zwei isomere Anthracenmonosulfosäuren und die derivirenden Anthracenmonohydroxyle (Anthrole) 222

A. Zeller und G. Hüfner: Ueber eine einfache Darstellungsweise des Glykols 229

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(10. Mai 1875.)

Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

XVI. Ueber Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium 233

XVII. Ueber das Quecksilber und seine Verbindungen 261

Dr. Edmund Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids 284

C. Neubauer: Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (Zweite Abhandlung) 354

Oscar Loew: Zur Lehre von den katalytischen Erscheinungen 372

J. V. Janovsky: Zur Kenntniss des Cronstedtits von Přibram 378

Erklärung von H. Kolbe.

Neuntes und zehntes Heft.

(1. Juni 1875.)

Dr. H. Ost: Ueber das Verhalten der Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien 385

Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

XVIII. Ueber Mangan, Zink, Cadmium und Eisen ... 402

Th. Morawski: Zur Kenntniss der Oxycitraconsäure und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren 430

Dr. R. Stierlein: Notizen über Erkennung der Farbstoffe, welche zum Färben des Weines benutzt werden 470

Dr. O. Bach: Laboratoriumsapparate 479

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure;

von

C. Neubauer.

Die Erfahrung, dass sich die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure künstlich darstellen lässt, und die Eigenschaft derselben, sich beim Erhitzen wieder in Carbolsäure und Kohlensäure zu spalten, führten H. Kolbe[1]) auf die Vermuthung, ob die Salicylsäure nicht ähnlich wie das Phenol antiseptisch wirke, d. h. Gährungs- und Fäulnissprocesse aufzuhalten oder gänzlich zu verhindern im Stande sei. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen hat sich diese Vermuthung vollständig bestätigt und scheint es mir daher von Interesse, das Verhalten der Salicylsäure den Weinhefenpilzen etc. gegenüber einer näheren Prüfung zu unterwerfen, da möglicherweise die Weintechnik von dieser Eigenschaft der Salicylsäure Gebrauch machen kann, ja dieselbe vielleicht berufen ist, das leidige Schwefeln, womit in der Kellerwirthschaft so viel Unfug getrieben wird, aus der Weintechnik zu verbannen.

Wohl besitzen wir ja in der Carbolsäure ein vorzügliches Mittel den Gähract aufzuhalten, Schimmel- und Pilzbildungen zu verhindern, allein der unangenehme Ge-

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 89.

Digitized by Google

ruch und Geschmack derselben, sowie ihre giftigen Eigenschaften verbieten ihre Verwendung in der Gährtechnik von selbst. Die Salicylsäure aber hat absolut keinen Geruch und in sehr starker Verdünnung auch kaum einen Geschmack, von giftigen Eigenschaften besitzt sie endlich keine Spur. Sollten sich also die gehegten Erwartungen bestätigen, so wäre der Weintechnik damit ein überaus werthvolles, lange gewünschtes Mittel geboten, Nachgährungen zu verhindern, Schimmelbildungen aus den Fässern ferne zu halten etc. etc.

Die von mir mit chemisch reiner Salicylsäure angestellten Versuche sind nun folgende:

1. Versuchsreihe.

Am 30. October wurden je 50—100 Cc. klar filtrirter und durch Erhitzen auf 65° C. haltbar gemachter Most in folgenden Verhältnissen mit Salicylsäure versetzt und darauf mit minimalen Mengen von Weinhefe beschickt.

Nr. 1.	100	Cc.	Most	erhielten	0,00055	Grm.	Salicylsäure.
„ 2.	100	„	„	„	0,0011	„	„
„ 3.	50	„	„	„	0,0011	„	„
„ 4.	50	„	„	„	0,0022	„	„
„ 5.	50	„	„	„	0,0033	„	„
„ 6.	50	„	„	„	0,0044	„	„
„ 7.	50	„	„	„	0,0055	„	„

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

Nr. 1.	5,5	Grm.	Salicylsäure	in	1000	Liter.
„ 2.	11	„	„	„	„	„
„ 3.	22	„	„	„	„	„
„ 4.	44	„	„	„	„	„
„ 5.	66	„	„	„	„	„
„ 6.	88	„	„	„	„	„
„ 7.	110	„	„	„	„	„

50 Cc. desselben Mostes wurden ohne Zusatz von Salicylsäure nur mit minimalen Hefenmengen versetzt und dienten zum Gegenversuch. Die Gährung trat in dieser Mostprobe, nachdem sich die zugesetzten Hefesporen durch Sprossung entsprechend vermehrt hatten, in wenigen

Digitized by Google

Tagen ein, während in allen anderen Gläsern, die einen Salicylsäurezusatz erhalten hatten, von einem Vermehren der Hefe und eintretender Gährung absolut nichts zu bemerken war.

Die Proben 1 und 2, in welchen 5,5 und 11 Grm. Salicylsäure auf 1000 Liter Most vorhanden waren, zeigten jedoch nach 8—10 Tagen leichte Trübungen auf der Oberfläche und hatten sich am 14. November, wo der Versuch unterbrochen wurde, mit einer faltigen Decke von Kahmpilzen überzogen. Gährung war auch hier nicht eingetreten, aber die vorhandene Salicylsäuremenge war doch nicht genügend, um jede Pilzvegetation auf die Dauer zu verhindern.

2. Versuchsreihe.

Zur Entscheidung der Frage, wie grosse Hefenmengen die Salicylsäure zu tödten oder in ihrer gährungserregenden Kraft aufzuhalten im Stande sei, wurde eine zweite Versuchsreihe am 17. November bei 16° R. Zimmerwärme angestellt. Die eingehaltenen Verhältnisse waren folgende:

Nr. 1.	50	Cc.	Most	erhielten	keine	Salicylsäure.		
„ 2.	50	„	„	„	0,0006	Grm.	Salicylsäure.	
„ 3.	50	„	„	„	0,0012	„	„	
„ 4.	50	„	„	„	0,0018	„	„	
„ 5.	50	„	„	„	0,0024	„	„	
„ 6.	50	„	„	„	0,0030	„	„	
„ 7.	50	„	„	„	0,0036	„	„	
„ 8.	50	„	„	„	0,0048	„	„	

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

Nr. 1.	0.					
„ 2.	12	Grm.	Salicylsäure	in	1000	Liter.
„ 3.	24	„	„	„	„	„
„ 4.	36	„	„	„	„	„
„ 5.	48	„	„	„	„	„
„ 6.	60	„	„	„	„	„
„ 7.	72	„	„	„	„	„
„ 8.	96	„	„	„	„	„

Eine jede Probe erhielt darauf einen Zusatz von je 1 Cc. milchig trüber Weinhefe, worin sich 0,0049 Grm.

Digitized by Google

trockene Hefenzellen befanden. Die benutzte Weinhefe war bei Weitem überwiegend Saccharomyces ellipsoideus mit ganz geringen Beimischungen von Saccharomyces apiculatus; im Uebrigen war die Hefe frisch gezüchtet und von fremden Pilzkeimen frei. Die erzielten Resultate sind überaus interessant und wichtig.

Wie oben erwähnt, wurde der Ansatz am 17. Novbr. Morgens bei 16° R. Zimmerwärme gemacht. Schon am 19. Morgens war der Most ohne Salicylsäurezusatz (Nr. 1) in voller Gährung, die unter bedeutender Hefenvermehrung schnell und normal verlief.

Nr. 2 mit einem Salicylsäurezusatz von 12 Grm. pro 1000 Liter Most zeigte ebenfalls am 19. schwache Gährung, allein lange nicht so intensiv wie Nr. 1. Die Gährung verlief dann langsam, aber anscheinend normal.

Die Proben Nr. 3 und 4 mit 24 und 36 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most liessen erst am 20. November, also nach 3 Tagen, die ersten leisen Spuren von Gährung erkennen.

Nr. 5 mit 48 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most zeigte die ersten Spuren von Gährung am 23. Novbr. Nachmittags; erst am 25., also nach 8 Tagen, war deutliche, aber schwache Gährung eingetreten.

Nr. 6 mit 60 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most liess am 27. November, also nach 10 Tagen, die ersten Gasblasen erkennen, der langsam eine schwache Gährung folgte.

Nr. 7 mit 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most zeigte bis zum 1. December nicht die leisesten Spuren von Wachsthum. Erst am 2. December, also nach 15 Tagen, liessen sich vereinzelte Gasblasen bemerken, denen dann bald eine sehr schwache Gährung folgte.

Nr. 8 endlich mit 96 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most ist bis auf den heutigen Tag, also nach nahezu 4 Wochen, absolut klar. Die zugesetzte Hefe hat sich zu Boden gesenkt, Wachsthum und Vermehrung ist nicht eingetreten, keine Gasblase hat sich entwickelt, nicht die leisesten Spuren von Gährung haben sich gezeigt, obgleich

Digitized by Google

die Menge der ausgesäeten Hefe doch eine sehr bedeutende war.

Diese Versuche, bei denen unverhältnissmässig grosse Mengen von Weinhefe zu je 50 Cc. Most gesetzt wurden, zeigen auf das Schlagendste, wie die Salicylsäure die Gährung verlangsamt, ja bei genügender Menge gänzlich verhindert.

Da ferner die Intensität der Gährung mit der stärkeren oder geringeren Vermehrung der Hefe Hand in Hand geht, so wurden die Versuche 1 bis 5 am 26. November, also nach 10 Tagen, unterbrochen, und die bis dahin in den einzelnen Proben gewachsenen Hefenmengen gewichtlich bestimmt.

Es ergaben sich folgende interessante Resultate:

Jede Probe erhielt zu Anfang 1 Cc. flüssiger Weinhefe mit 0,0049 Grm. trockner Hefenzellen.

Nr. 1.	Ohne Salicylsäure							Hefenmenge =	0,2452	Grm.
„ 2.	1000	Liter	mit	12	Grm.	Salicylsäure.		„	0,1975	„
„ 3.	„	„	„	24	„	„		„	0,1654	„
„ 4.	„	„	„	26	„	„		„	0,1465	„
„ 5.	„	„	„	48	„	„		„	0,0926	„

Man sieht hieraus, wie mit steigendem Salicylsäuregehalt die Menge der in gleicher Zeit gewachsenen Hefe stetig abnimmt.

Die Versuche Nr. 6 und 7 mit 60 und 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most, wurden erst am 11. December, also nach 24 Tagen, unterbrochen. Die Gährung war beendet, die Flüssigkeiten hatten sich geklärt und die gewachsenen Hefenmengen betrugen:

Nr. 6. Mit 60 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most
Hefenmenge = 0,1244 Grm.

Nr. 7. Mit 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most
Hefenmenge = 0,1112 Grm.

3. Versuchsreihe.

Bei diesen Versuchen wurde die zugesetzte Hefenmenge sehr bedeutend verringert. Zu diesem Zweck verdünnte ich dieselbe Hefe, welche in der 2. Versuchsreihe

Digitized by Google

gedient hatte, auf das 10fache Volum, so dass 1 Cc. nur 0,00049 Grm. trockene Hefenzellen enthielt. Von dieser stark verdünnten Hefe erhielten je 50 Cc. Most, bei verschiedenen Mengen von Salicylsäure, einen Cc.

Der Salicylsäurezusatz war folgender:

Nr. 1. 50 Cc. Most ohne Salicylsäure.
„ 2. 50 „ „ mit 0,0007 Grm. Salicylsäure.
„ 3. 50 „ „ „ 0,0014 „ „
„ 4. 50 „ „ „ 0,0021 „ „
„ 5. 50 „ „ „ 0,0028 „ „

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

Nr. 1. 0.
„ 2. 14 Grm. pro 1000 Liter Most.
„ 3. 28 „ „ „ „ „
„ 4. 42 „ „ „ „ „
„ 5. 56 „ „ „ „ „

Der Ansatz wurde am 25. November Morgens bei 16° R. Zimmerwärme gemacht. Die Probe Nr. 1 ohne Salicylsäure zeigte sehr bald ein lebhaftes Wachsen der zugesetzten Hefenkeime; am 28. war sie in voller Gährung, die schnell und normal verlief, so dass sie am 30. unter Klärung der Flüssigkeit, beendet war. Die Probe Nr. 2 mit 14 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter zeigte erst am 9. December, also nach 14 Tagen, Trübung durch wachsende Hefe. Am 10. trat Gährung ein, die am 13. als beendet betrachtet werden konnte. Die gewachsenen Hefenmengen betrugen:

Nr. 1. Ohne Salicylsäurezusatz: Hefenmenge = 0,1824 Grm.
„ 2. Mit 14 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most: Hefenmenge = 0,0914 Grm.

Die Hefenmenge in Nr. 2 betrug also nur die Hälfte von der in Nr. 1 ohne Salicylsäurezusatz gewachsenen Menge.

Die übrigen Proben 3, 4 und 5 mit 28, 42 und 56 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most sind bis heute, den 15. December, also nach 20 Tagen, absolut klar. Von Hefenwachsthum und Gährung lässt sich nicht die leiseste Spur wahrnehmen.

Digitized by Google

Diese Versuche zeigen also unzweideutig, dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure in einem gewissen Verhältnisse zu der Menge der vorhandenen Hefenkeime steht. Die Salicylsäure ist selbst schon in äusserst geringer Menge im Stande, das Wachsen und Vermehren der Hefe bedeutend zu verlangsamen und zu verringern. Allein soll die Hefe vollständig getödtet werden, so muss sich die Salicylsäuremenge nach der Quantität der vorhandenen Hefenzellen richten. Die Versuche zeigen aber auch ferner, dass verhältnissmässig sehr geringe Salicylsäuremengen, von etwa 100 Grm. in 1000 Liter Most, schon genügen, eine Quantität Hefenkeime von 98 Grm. Trockengewicht pro 1000 Liter Most vollständig gährungsunfähig zu machen. Ueber das Trockengewicht der Hefenkeime aber, welche in 1000 Liter Weinmost enthalten sind, liegen bis jetzt keine Bestimmungen vor, allein ich zweifle sehr, ob die Gesammtmenge der Hefenkeime, welche ja nur an der Oberfläche der Trauben sich befinden und beim Keltern in den Most gelangen, das Trockengewicht von 98 Grm. pro 1000 Liter erreicht, so dass sicherlich 100 Grm. Salicylsäure, vielleicht noch viel weniger, genügen würden, um in 1000 Liter Most die Gährung vollständig zu sistiren.

4. Versuchsreihe.

Um die Wirkung der Salicylsäure gegen Schimmelvegetationen kennen zu lernen, wurden 50 Cc. klar filtrirter Most mit den Sporen des gemeinen Pinselschimmels (Penicillium glaucum) am 27. November besäet. 50 Cc. desselben Mostes erhielten einen Zusatz von 0,0028 Grm. Salicylsäure und wurden darauf ebenfalls mit Schimmelsporen reichlich besäet. Eine 3. Probe Most erhielt denselben Zusatz von 0,0028 Grm. Salicylsäure, aber keine Aussaat von Schimmelsporen.

Auf der ersten Probe ohne Salicylsäure hatten sich bereits am 30. November dichte Schimmelrasen gebildet, die am 1. December fructificirten, und heute ist die ganze Flüssigkeit mit einer dicken grünen Schimmeldecke dicht

Digitized by Google

überzogen. Auf der mit 0,0028 Grm. Salicylsäure versetzten Probe kamen die ausgesäeten Sporen nicht zur Entwickelung. Der Most ist bis zur Stunde vollständig klar, die Schimmelsporen liegen vergiftet auf der Oberfläche. Die 3. Mostprobe endlich, welcher nur Salicylsäure zugesetzt wurde, ist ebenfalls bis auf den heutigen Tag, beim offenen Stehen an der Luft, in nächster Nähe sehr üppig vegetirender Schimmelpflanzungen, vollständig klar und rein schmeckend geblieben; von Pilzvegetationen irgend welcher Art ist keine Spur zu entdecken.

Ich werde diese Versuche mit anderen Pilzspecies, Mucor mucedo, Botrytis acinorum, Peronospora etc., ebenso mit dem Kahmpilz Mycoderma vini, dem Essigpilz Mycoderma aceti und anderen fortsetzen.

Soviel lässt sich aber aus den hier mitgetheilten Versuchen, in Verbindung mit den von Kolbe bereits publicirten Resultaten, schon jetzt ersehen, dass wir in der Salicylsäure ein Antisepticum von unvergleichlichem Werthe haben. Ohne Geruch und irgend erheblichen Geschmack, dabei nicht giftig, steht sie der Carbolsäure an antiseptischer Kraft kaum nach und wird sich überall da zum Gebrauche empfehlen, wo sich die Anwendung der Carbolsäure, ihres Geruchs, Geschmacks und ihrer giftigen Eigenschaften wegen, von selbst verbietet, namentlich also zur Conservirung von Nahrungsmitteln und Getränken.

Auch in der Weintechnik wird die Salicylsäure, daran ist nicht zu zweifeln, bald Verwendung finden. Durch ein Ausschwenken der Fässer mit einer ganz verdünnten Salicylsäurelösung werden diese gegen jede Schimmelbildung im Innern geschützt. Die lästigen Trübungen, die in Folge von unliebsamen Nachgährungen so häufig im Weine entstehen, und die bis jetzt nur durch Filtriren oder das beliebte Schönen zu entfernen sind, werden verschwinden, sobald man durch einen geringen Zusatz von Salicylsäure die Hauptursache jener Trübungen, die Nachgährungen, beseitigt. Endlich werden sich auch junge Weine auf diese Weise schneller für das Flaschenlager geeignet, herstellen lassen.

Digitized by Google

Ich werde in dieser Richtung meine Versuche fortsetzen, aber hier liegen Fragen vor, zu deren Beantwortung die Herren Weinproducenten und Weinhändler selbst mit Hand anlegen müssen.

Freilich werden auch von gewissen Seiten die Einwürfe nicht fehlen, man wird einen minimalen Zusatz von Salicylsäure zum Weine mit dem beliebt gewordenen Worte „Weinschmiererei“ brandmarken, aber diese Herren mögen doch bedenken, dass das ewige Schwefeln, ebenso wie das Schönen mit Hausenblase, Blut, Eiweiss, Gelatine oder Leim, viel mehr den Namen „Weinschmiererei“ verdienen, als die Verwendung eines chemisch reinen Körpers in minimaler Menge. Die Nachgährungen sind und bleiben eine Calamität für den Weinproducenten wie für den Weinhändler; sollte es gelingen sie durch Salicylsäure zu beseitigen, und ich zweifle keinen Augenblick daran, so hätte die Weintechnik einen ungeheuren Fortschritt gemacht. Ebenso steht zu erwarten, ja ist mit Sicherheit anzunehmen, dass sich sämmtliche Weinkrankheiten, die durch Pilzbildungen eingeleitet werden, durch Salicylsäurezusatz werden verhindern lassen.

Wiesbaden, den 15. December 1874.

Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Ich nehme von den vorstehenden, theoretisch wie praktisch sehr interessanten Beobachtungen Neubauer's Veranlassung, im Anschluss an dieselben, hier über einige Erfahrungen zu berichten, welche ich über die Wirkungen der Salicylsäure weiter gesammelt habe.

Digitized by Google

Die früher[1]) gemachte Beobachtung, dass die mit der Salicylsäure isomeren beiden Säuren, die Paraoxybenzoësäure und die Oxybenzoësäure, nicht das Vermögen besitzen, so wie es die Salicylsäure vermag, die Pilzbildung im Bier zu verhindern, machte es sehr wahrscheinlich, dass beide auch bei der Gährung des Zuckers durch Hefe sich indifferent verhalten. Immerhin schien es geboten, darüber Versuche entscheiden zu lassen.

Ich habe deshalb zunächst je 500 Cbc. einer 10procentigen Zuckerlösung mit je 4 Grm. guter Presshefe vermischt, und der einen Mischung 0,25 Grm. Salicylsäure, der zweiten ebenso viel Paraoxybenzoësäure, der dritten die gleiche Menge Oxybenzoësäure, der vierten Nichts zugesetzt. Diese vier Flüssigkeiten wurden in offnen mit Filtrirpapier bedeckten Bechergläsern neben einander auf Holzklötzen in einen geräumigen Kasten von Eisenblech, dessen Boden mit Sand bedeckt war, gestellt, worin die Temperatur mittelst einer kleinen Gasflamme ununterbrochen auf $33^0 - 35^0$ erhalten wurde.

Schon nach 6 Stunden begann in allen Gläsern, mit Ausnahme desjenigen, welches die Salicylsäure haltende Zuckerlösung einschloss, und dessen Inhalt von Anfang bis zu Ende klar blieb, Kohlensäureentwickelung und starke Trübung.

Da die Presshefe nicht recht energisch wirkte, und mir ihre Güte zweifelhaft schien, so habe ich jene Versuche mit frischer Bierhefe bester Qualität, welche ich der Gefälligkeit des Herrn C. Brünings, Braumeister der hiesigen renommirten Vereinsbierbrauerei, verdanke, wiederholt und weiter ausgeführt. Je 1000 Gramm einer 12procentigen Zuckerlösung, mit käuflichem Traubenzucker bereitet, wurden in geräumigen Bechergläsern mit je 5 Grammen Bierhefe versetzt und gut durchgerührt. Eine dieser Gährungsflüssigkeiten vermischte ich mit 0,25 Grm. Salicylsäure in warm gesättigter wässriger Lösung, eine zweite mit 0,5 Grm. Paraoxybenzoësäure, eine dritte erhielt keinen

[1]) Dies Journ. [2] **10**, 110.

Digitized by Google

weiteren Zusatz. Die drei mit Papier bedeckten Bechergläser wurden in dem Schrank von Eisenblech auf 35° erhitzt, und möglichst constant auf dieser Temperatur erhalten.

Nach 6 Stunden war die Zuckerlösung, welcher nur Hefe zugefügt war, in starker perlender Gährung, ebenso die, welche 0,5 Grm. Paraoxybenzoësäure beigemischt hielt. — Die 0,25 Grm. Salicylsäure enthaltende Mischung befand sich gleichfalls in Gährung, doch war die Gasentwickelung bei Weitem nicht so stark, wie in den beiden andern Gefässen.

Die kleine Menge von 0,25 Grm. Salicylsäure reichte demnach nicht hin, um die Wirkung der 5 Grm. Bierhefe auf 120 Grm. gelösten Zuckers ganz aufzuheben. Ich fügte deshalb nach Verlauf von sechs Stunden eine neue Menge Salicylsäure und zwar diesmal 0,1 Grm. hinzu, so dass nun die Gährungsflüssigkeit im Ganzen 0,35 Grm. davon enthielt. Diese kleine Vermehrung des Salicylsäuregehaltes bewirkte sichtliche Verringerung der Kohlensäureentwickelung, ohne jedoch die Gährung ganz zu sistiren. Erst als nach weiteren vier Stunden nochmals 0,15 Grm. Salicylsäure, in Lösung, eingerührt waren, hörte die Gährung auf, die Flüssigkeit fing an sich zu klären und zeigte andern Tages auf der Oberfläche keine Spur von Schaum. Die Hefe lag wirkungslos auf dem Boden des Gefässes. Die Lösung enthielt noch eine beträchtliche Menge Zucker, und schmeckte deutlich süss.

0,5 Grm. Salicylsäure sind demnach hinreichend, um die durch 5 Grm. Bierhefe bewirkte, in Fluss befindliche Gährung von 120 Grm. Zucker, in 1 Liter Wasser gelöst, aufzuheben, während die gleiche Menge Paraoxybenzoësäure, wie zuvor bemerkt, den Gährungsprocess weder aufhielt noch schwächte.

Um zu erfahren, ob eine grössere Menge Paraoxybenzoësäure einen Einfluss übe, habe ich jener Gährungsflüssigkeit, die von Anfang an bereits 0,5 Gramm davon enthielt, 10 Stunden später, wo sie noch deutlich süss schmeckte, die gleiche Menge Paraoxybenzoësäure zuge-

Digitized by Google

mischt, so dass sie nun im Ganzen 1 Gramm davon gelöst enthielt. Aber auch diese beträchtliche Menge erwies sich wirkungslos. Nach weiteren 24 Stunden befand sich die Zuckerlösung noch in voller Gährung.

Dieses Ergebniss steht im Einklange mit denen früherer Versuche, durch welche Dr. von Meyer und ich nachgewiesen haben, dass die Paraoxybenzoësäure, wie auch die isomere Oxybenzoësäure, die Pilzbildung auf Bier in offenen Gefässen eben so wenig verhindert, wie sie der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin keinen Widerstand leistet.

Es ist im hohen Grade auffallend, und gegenwärtig durchaus nicht zu erklären, dass, während die Salicylsäure stark antiseptisch wirkt, und insbesondere die Alkoholgährung hemmt, die mit ihr gleich zusammengesetzte Paraoxybenzoësäure, welche beim raschen Erhitzen eben so leicht wie die Salicylsäure in Carbolsäure und Kohlensäure zerfällt, welche fast genau unter denselben Bedingungen aus Carbolsäure und Kohlensäure sich wieder zusammensetzen lässt, wie die Salicylsäure, und welche durch einfachen, glatt verlaufenden Umsetzungsprocess direkt aus der Salicylsäure hervorgebracht werden kann (s. die folgende Abhandlung), der antiseptischen Eigenschaften, wie es scheint, ganz und gar entbehrt.

Wir stehen hier vor einem der vielen vorerst noch unlösbaren Naturräthseln, zu deren Erklärung uns gewiss später einmal eine vielleicht auf fremden Gebiete gemachte Entdeckung den Schlüssel liefert. — Ich erachte im Augenblicke jedes Philosophiren über den Grund des so verschiedenen physiologisch chemischen Verhaltens der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure für unnütz und ergebnisslos. Auch die modernste Lagerungschemie, welche sonst nie um Interpretation chemischer Vorgänge in Verlegenheit ist, wird hier schwerlich eine Erklärung zu finden wissen.

Nicht minder auffallend ist die Erfahrung, dass nur die freie Salicylsäure antiseptisch wirkt, dass dagegen die

Digitized by Google

wässrigen Lösungen ihrer neutralen Salze sich, wie es scheint, ganz indifferent verhalten.

Als ich im vergangenen Sommer die Beobachtung machte, dass ein kleiner Zusatz von Salicylsäure zu süsser Milch das Sauerwerden zwar nicht verhindert, aber doch verlangsamt, und dabei erwog, dass die saure Eigenschaft der Salicylsäure selbst, das Sauerwerden der Milch bis zu einem gewissen Grade beschleunigen müsse, kam ich auf den Gedanken, dass ein neutrales salicylsaures Salz, z. B. salicylsaures Natron, in wässriger Lösung der Milch beigemischt, das Gerinnen derselben länger aufhalten möchte, als die freie Salicylsäure, weil die das Coaguliren bewirkende Milchsäure im Augenblicke des Entstehens gleich sich mit dem Natron des salicylsauren Natrons verbinden kann, während dann die so nach und nach frei werdende Salicylsäure der Fermentation des Milchzuckers und der Milchsäurebildung entgegenwirkt resp. sie verlangsamt.

Aus dem nämlichen Grunde glaubte ich, werde salicylsaures Natron die Pilzbildung auf in weitem offenem Gefäss an der Luft stehendem Bier eben so verhindern, wie die Salicylsäure selbst, welche durch die unter diesen Verhältnissen im Bier rasch entstehende Essigsäure aus dem Natronsalz voraussichtlich frei gemacht wird.

Beide Voraussetzungen haben sich als irrig erwiesen. Die an Natron gebundene Salicylsäure hält weder die Pilzbildung im Bier auf (die Pilzbildung tritt nicht eine Stunde später ein, als in dem daneben stehenden Gefäss mit Bier, welches keinen Zusatz erhalten hat), noch übt sie in jener Form den geringsten hemmenden Einfluss auf das Sauerwerden der Milch.

Jene Erfahrungen machten es von vorn herein wahrscheinlich, dass neutrales salicylsaures Natron auch die Alkoholgährung nicht hindert, noch aufhält. Um darüber Gewissheit zu bekommen, habe ich 1000 Grm. jener 12procentigen Traubenzuckerlösung genau wie bei obigen Versuchen mit 5 Grm. frischer Bierhefe und mit einer wässrigen Lösung von salicylsaurem Natron versetzt, welche genau 1 Grm. Salicylsäure enthielt. Es war demnach der

Digitized by Google

Gährungsflüssigkeit in Form von Natronsalz noch einmal so viel Salicylsäure einverleibt, als davon im Hydratzustande genügt, die Gährung ganz und gar zu verhindern.

Demungeachtet gerieth jene Mischung nach wenigen Stunden in eben so lebhafte und anhaltende Gährung, später unter reichlicher Absonderung von Hefe auf der Oberfläche derselben, wie die gleiche Mischung von Zuckerlösung und Hefe allein, welche zum Vergleich mit jener zusammen angesetzt war.

Die wässrige Lösung des neutralen salicylsauren Natrons vermag die Bildung organisirter Substanzen überhaupt so wenig zu verhindern, dass in ihr selbst, bei längerem Stehen in einer gut verschlossenen Flasche, eine reichliche Absonderung von Conferven Statt gefunden hat, während gleichzeitig bereitete wässrige Lösungen der Salicylsäure mit 2, 1 und 0,5 pro Mille Salicylsäuregehalt jetzt nach 6 Monaten noch vollkommen klar und unverändert sind.

Um zu erfahren, ob andere Verbindungen der Salicylsäure die Alkoholgährung hemmen, habe ich 1000 Grm. jener 12procentigen Traubenzuckerlösung mit 5 Grm. frischer Bierhefe und dann mit 0,55 Grm. Gaultheriaöl, und zwar reinem aus Salicylsäure und Holzgeist bereiteten Salicylsäure-Methyläther gemischt (diese 0,55 Grm. Aether entsprechen 0,5 Grm. Salicylsäurehydrat). Die Gährung erfolgte darin eben so früh, wie in einer daneben stehenden gleichen Zuckerlösung, der nur Hefe zugesetzt war. Der Methyläther der Salicylsäure vermag also eben so wenig wie ihr Natronsalz, die Wirkung der Hefe aufzuheben.

Im Verlaufe obiger Versuche drängte sich mir die Frage zur experimentellen Beantwortung auf, welchen Einfluss andere zur Salicylsäure in nächster Beziehung stehende Verbindungen, insbesondere der Alkohol und das Aldehyd derselben, sodann auch das Salicin auf die Alkoholgährung ausüben.

Der Umstand, dass das Saligenin und das Salicylsäure-Aldehyd, während sie aus dem Salicin und Helicin durch Emulsin abgeschieden werden, die Wirkung des Emulsins

Digitized by Google

auch dann nicht hemmen, noch weniger vernichten, wenn sich eine erhebliche Menge davon in den Flüssigkeiten angesammelt hat, macht es von vorn herein wahrscheinlich, dass die genannten Verbindungen auch zur Alkoholgährung sich indifferent verhalten.

In der That gährt ein Gemisch von 1000 Grm. 12procentiger Traubenzuckerlösung und 5 Grm. Bierhefe nach Zusatz von 1 Grm. Saligenin resp. von 2 Grm. Salicin genau so, wie ohne diesen Zusatz. — Auch das Salicylsäure-Aldehyd, von welchem ich einer gleichen, 5 Grm. frischer Hefe beigemischt enthaltenden Zuckerlösung 0,5 Grm. zusetzte, war wirkungslos. Auch hier trat alsbald Gährung ein, nur schien mir dieselbe etwas langsamer zu verlaufen, als in der ausser Hefe keine fremde Beimengungen enthaltenden Zuckerlösung.

Nach diesen Erfahrungen drängte es mich, noch einen letzten Versuch mit der der Salicylsäure homologen Kresotinsäure anzustellen, wovon Hr. Stud. Ihle, welcher eben in meinem Laboratorium das Verhalten des Kresol-Natrons und -Kalis gegen Kohlensäure studirt, gerade eine grössere Menge aus dem Kresol-Natron gewonnen hatte.

Das Ergebniss entsprach ganz meinen Erwartungen. Die Kresotinsäure[1]) hält den Gährungsprocess gerade so auf, wie die Salicylsäure. Als ich 1000 Grm. 12procentiger Traubenzuckerlösung, nachdem 5 Grm. frischer Bierhefe zugegeben waren, mit einer warmen wässrigen Lösung von 0,25 Grm. Kresotinsäure vermischte und diese Gährungsflüssigkeit auf 35° erhitzte, trat nach einigen Stunden Gährung ein, die jedoch viel weniger stürmisch verlief, als in der nur Hefe enthaltenden Zuckerlösung. — Also auch hier genügen 0,25 Gramm Kresotinsäure eben so wenig, den Gährungsprocess zu unterdrücken, wie 0,25 Grm. Salicylsäure unter gleichen Bedingungen dazu nicht ausreichten.

---

[1]) Die benutzte Kresotinsäure war vollkommen frei von Salicylsäure; das zu ihrer Darstellung verwandte Kresol war nach einem höchst einfachen von Hrn. Ihle mit Erfolg benutztem Verfahren von jeder Spur Phenol vollständig befreit.

Digitized by Google

Als ich aber bei einem zweiten Versuch mit neuer Gährungsflüssigkeit die doppelte Menge Kresotinsäure, also 0,5 Grm., anwandte, kam die Zuckerlösung nicht in Gährung; heute, nach drei Tagen, ist sie noch vollkommen klar.

Ich bemerke hierzu, dass die benutzte Kresotinsäure wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Kresotinsäuren ist. Wenn es Hrn. Ihle gelingt, diese einander sehr ähnlichen Säuren scharf von einander zu trennen, so wird derselbe mit den reinen Verbindungen jene Gährungsversuche wiederholen und sehen, ob die eine energischer wirkt als die andere. — Ich lasse eben grössere Mengen Thymotinsäure und Eugentinsäure darstellen, um auch mit diesen der Salicylsäure nahe stehenden Verbindungen zu prüfen, ob und welchen Einfluss sie auf den Verlauf der Alkoholgährung ausüben.

Ich habe eben in Gemeinschaft mit Dr. von Meyer angefangen, noch einige der Salicylsäure nach anderer Richtung hin verwandte Verbindungen auf ihre antiseptischen Eigenschaften zu prüfen, nämlich verschiedene Derivate derselben, wie die Chlor-Nitro-Oxysalicylsüure, Gallussäure etc., sodann insbesondere die Chlorsalylsäure und die Salylsäure.

Nach einem vorläufigen Versuche scheint die Chlorsalylsäure der Salicylsäure bezüglich der Eigenschaft, die Gährung des Zuckers zu verhindern, nicht viel nachzustehen. Möglich, dass auch die Salylsäure stark antiseptisch wirkt. Die isomere Benzoësäure entbehrt, wie uns ein vorläufiger Versuch gelehrt hat, der antiseptischen Eigenschaften zwar nicht ganz, steht aber in dieser Beziehung weit hinter der Salicylsäure zurück. Ein Liter mit 5 Grm. Bierhefe versetzter 12procentiger Zuckerlösung gerieth bei 35° nach kurzer Zeit in lebhafte Gährung, nachdem ihr 0,5 Grm. Benzoësäure in Lösung zugefügt war. Auch die doppelte Menge Benzoësäure, also 1 Grm., hebt die Gährung nicht auf, doch wird dieselbe dadurch beträchtlich geschwächt.

Wenn es gestattet ist, aus den bis jetzt gesammelten

Digitized by Google

Erfahrungen einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so will es scheinen, dass nur die freie Salicylsäure, aber nicht die isomeren Säuren (Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure), noch die Salze und Aether der Salicylsäure, noch auch die chemisch verwandten Verbindungen, wie Saligenin, salicylige Säure und Salicin, antiseptisch wirken.

Diese wunderbaren Eigenschaften der Salicylsäure in Verbindung mit dem günstigen Umstande, dass sie keinen Geruch und wenig Geschmack besitzt und dass sie in ziemlichen Dosen innerlich genommen werden kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wodurch sie sich insbesondere vor der Carbolsäure auszeichnet, haben ihr in kurzer Zeit mancherlei erfolgreiche Anwendungen verschafft, und sicher wird man sich ihrer in Zukunft noch zu vielen Zwecken bedienen, an welche gegenwärtig vielleicht noch gar nicht gedacht wird.

Wie die Salicylsäure zur Haltbarmachung des Weines und auch des Bieres demnächst zuverlässig benutzt werden wird, so gewinnt sie künftig vielleicht eine Verwendung, um Wasser vor Fäulniss zu schützen und demselben auf längere Zeit Wohlgeschmack zu erhalten.

Bekanntlich kommen während längerer Seereisen, besonders auf den Segelschiffen, häufige Erkrankungen vor in Folge des Genusses von dem in Fässern mitgeführten Wasser, welches allmählich verdirbt. Sollte ein geringer Zusatz von Salicylsäure dieses Wasser Monate lang conserviren, so wäre das gewiss ein Fortschritt und ein erheblicher Gewinn.

Um Versuchen im Grossen, welche endgültig entscheidend sind, und wozu vielleicht einer unserer grossen Rheder die Hand bietet, eine Unterlage zu geben, habe ich seit dem letzten 5. December in einem geheizten Zimmer eine Reihe von neuen Fässern liegen, welche mit reinem Trinkwasser (Leipziger Wasserleitungswasser) theils ohne jeglichen Zusatz, theils mit Zusatz verschiedener kleiner Mengen Salicylsäure (im Maximum 1 Grm. auf 20000 Grm. Wasser) gefüllt sind.

Digitized by Google

Bis heute, nach vier Wochen, ist das Salicylsäure beigemischt haltende Wasser vollkommen klar und wohlschmeckend, wogegen das Wasser, dem Nichts zugesetzt war, schon einen starken Beigeschmack angenommen hat. — Ich werde diese Fässer bis in den nächsten Sommer hinein liegen lassen und den Inhalt von Woche zu Woche auf Klarheit und Geschmack prüfen; ich hoffe damit zugleich feststellen zu können, in welch' geringster Menge die Salicylsäure das Wasser vor Fäulniss schützt.

Ich bemerke dabei, dass die oberen Spundlöcher offen und mit salicylirter Baumwolle, welche zu chirurgischen Zwecken jetzt mehrfach benutzt und in den Handel gebracht wird, lose bedeckt sind, um die eintretende Luft zu filtriren. Ich bin überzeugt, dass diese Filtration der Luft, welche sich auch an den grossen Wasserfässern der Schiffe leicht anbringen lässt, allein schon einen günstigen Einfluss auf die Conservirung des Trinkwassers ausübt.

Die Salicylsäure hat in Folge ihrer Eigenschaft, Gährung und Fäulniss erregende Substanzen wirkungslos zu machen, Pilzbildung zu verhindern, und demnach wahrscheinlich auch die schädlichen Einflüsse contagiöser Stoffe zu vernichten, als Heilmittel wie auch zur Pflege des Körpers[1]) bereits mannigfache Verwendung gefunden. Sie

---

[1]) Seit Jahresfrist benutze ich mit Salicylsäure und ein paar Tropfen künstlichem Salicylsäure-Methyläther vermischtes Zahnpulver, wie auch eine mit etwas reinem künstlichen Gaultheriaöl versetzte alkoholische Lösung von Salicylsäure, welche, in kleiner Menge in lauwarmem Wasser vertheilt, ein vorzügliches sog. Mundwasser liefert, mit Erfolg zur Reinhaltung der Zähne und des Mundes. Der Gebrauch solchen Wassers, zumal nach genommener Mahlzeit, nach dem Genuss von Kaffee etc. stellt sofort reinen Geschmack im Munde her und benimmt meist auch übeln Geruch des Mundes, woran Manche dauernd leiden.

Eben so hat sich die Salicylsäure als vortreffliches Mittel bewährt, dem riechenden Fussschweiss, woran Manche leiden, den übeln Geruch zu benehmen, also die Bildung der Buttersäure, Valeriansäure, und der verwandten Säuren, welche die Füsse corrodiren, zu verhindern —, ohne den Schweiss selbst zu unterdrücken. — Hr Apotheker Paulcke in Leipzig, welcher auch die eben erwähnten Mischungen zum Reinhalten

Digitized by Google

zeichnet sich vor den in manchen Fällen ähnlich wirkenden und vielfach benutzten Carbolsäure vortheilhaft dadurch aus, dass sie, wie schon bemerkt, keinen Geruch und nur wenig süsslich-sauren Geschmack hat, dass sie innerlich genommen der Gesundheit nicht nachtheilig ist und nicht oder nur wenig corrodirend wirkt.

Zahlreiche Versuche über ihre Verwendbarkeit bei chirurgischen Operationen, welche im Leipziger Hospital vom Geheime Rath Prof. Thiersch und auch anderwärts angestellt sind und fortgesetzt werden, haben dem Vernehmen nach sehr günstige Resultate gegeben. Auch bei geburtshülflichen Operationen ist sie mit gutem Erfolg an Stelle der Carbolsäure angewandt worden. Hr. Dr. med. Fehling, Assistenzarzt an der Leipziger unter Direction des Hrn. Geheime Rath Prof. Credé stehenden gynäkologischen Anstalt, hat mir darüber eine briefliche Mittheilung gemacht, der ich Folgendes entnehme:

„Seit Juli dieses Jahres wird die Salicylsäure in der hiesigen gynäkologischen Klinik ausschliesslich an Stelle der Carbolsäure verwendet: zur Desinfektion der Hände, zu Vaginaldouchen, Bestreuen der Ulcera puerperalia etc. und zwar in Lösungen von 1:300 bis 1:900, oder als Pulver, gemischt mit Amylum im Verhältniss von 1:5. — Diese Anwendung der Salicylsäure hat bislang so günstige Erfolge gezeigt, dass dieselbe schon jetzt allgemein für geburtshülfliche Praxis dringend empfohlen werden soll. Ein ausführlicher Bericht soll später im Archiv für Gynäkologie folgen."

Leipzig im December 1874.

---

der Zähne und des Mundes in vorzüglicher Qualität in den Handel bringt, hat aus Salicylsäure, Talk, pulverisirter Seife und Amylum ein Streupulver bereitet, welches dem damit betupften Fusse ausser Beseitigung des Geruchs auch eine angenehme Weichheit giebt. — Die Wirkung dieses Pulvers ist so vorzüglich, dass ich überzeugt bin, es wird demnächst jeder Soldat auf dem Marsche eine Büchse mit Salicylsäure-Streupulver im Tornister bei sich führen müssen.

Digitized by Google

Als Arzneimittel für innerlichen Gebrauch scheint die Salicylsäure bis jetzt noch wenig benutzt worden zu sein, und doch verspricht dieselbe wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften bei allen Blutkrankheiten, speciell bei solchen, welche durch Contagien erzeugt sind, ein Heilmittel zu werden. Ich habe von einigen Aerzten das Bedenken aussprechen hören, die Salicylsäure möchte deshalb, weil sie sehr rasch resorbirt, und wegen schneller Circulation durch den Körper mit dem Harn meist unverändert wieder ausgeschieden wird, bei innerlichem Gebrauche nicht die gehofften Wirkungen haben. Ich möchte gerade das Gegentheil glauben. Je rascher nämlich die in den Magen gebrachte Salicylsäure absorbirt wird und in die Blutcirculation gelangt, desto schneller, und — bei öfter wiederholtem Genuss derselben — mit desto weniger Unterbrechung kommt sie mit den abnorme Veränderungen des Blutes bewirkenden contagiösen Stoffen in Contakt; desto günstiger sind also die Bedingungen für schnelle und nachhaltige Vernichtung dieser Stoffe durch die im Blute in innigste Berührung damit gelangende Salicylsäure.

Möchten doch die Herren Aerzte und insbesondere die Kliniker sich bewogen finden, die Wirkungen der Salicylsäure bei innerlichem Gebrauche zu studiren, insbesondere zu versuchen, ob und in welchem Maasse grössere oder kleinere Dosen von Salicylsäure bei Scharlach, Diphteritis, Masern, Pocken, Syphilis, Dyssenterie, Typhus, Cholera u. a. m. auf den Verlauf der Krankheiten influiren, ob nicht auch Pyämie damit geheilt und die Folgen des Bisses eines von Hundswuth ergriffenen Thieres abgewendet werden können. — Wenn endlich die Herren Thierärzte sich entschliessen wollten, die Wirkungen der Salicylsäure bei Thieren zu beobachten, welche von Milzbrand, Klauensäuche, Rotz etc. befallen sind, oder zu prüfen, ob die Salicylsäure gegen jene Krankheiten Schutz gewährt, so dürften nicht uninteressante Resultate herausspringen.

Es ist mir, und wohl mit Recht, mehrfach entgegen-

Digitized by Google

gehalten worden, dass, ehe man die Salicylsäure als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche darreiche, Erfahrungen darüber gesammelt sein müssten, ob sie keine der Gesundheit nachtheilige Wirkungen habe, und in welchen Dosen man dieselbe geben dürfe.

Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, habe ich mehrere Tage hinter einander in je vier Portionen täglich ein halbes Gramm Salicylsäure (wässrige Lösung im Verhältniss von 1:1000) genommen, ohne die geringste Belästigung davon zu spüren. Nach achttägiger Unterbrechung habe ich sodann fünf Tage nach einander die doppelten Portionen Salicylsäurelösung, also pro Tag 1 Gramm, consumirt, und hierauf noch zwei Tage hinter einander in verdünnter alkoholischer Lösung als Liqueur je 1,5 Grm. pro Tag davon eingenommen. (Dieser Liqueur enthielt in 300 Grammen: 5 Grm. Salicylsäure, 95 Grm. Spiritus vini, 140 Grm. Wasser und 60 Grm. Syr. Cort. Aurant.)

Auch bei diesen grösseren Dosen von Salicylsäure war die Verdauung durchaus normal, der Harn, welcher die ganze Zeit über mit Eisenchlorid die intensive violette Salicylsäurereaktion gab (nachdem die ersten Tropfen der Eisenlösung jedesmal eine reichliche Ausscheidung von weissem phosphorsaurem Eisenoxyd bewirkt hatten) war klar und ohne fremden Geruch, und zu keiner Zeit wurde Druck im Magen, noch sonst eine Unbequemlichkeit verspürt. — In den mit Wasser zerrührten Faeces war durch Eisenchlorid Salicylsäure nicht nachzuweisen.

Um sicher zu sein, dass auch bei Anderen der Genuss von Salicylsäure keinerlei Störungen der Verdauung und überhaupt im Gesundheitszustande bewirkt, habe ich in Gemeinschaft mit acht meiner Herren Praktikanten und Assistenten zwei Tage lang Salicylsäure, auch in Form von jenem Liqueur, genommen, und zwar den ersten Tag jeder 1 Gramm, den zweiten Tag je 1,25 Grm., so dass wir zusammen gegen 20 Grm. Salicylsäure consumirten. Ein Jeder von uns hat während dem und noch nachher auf sich genau Acht gegeben, aber Keiner hat in den Funk-

Digitized by Google

tionen der Organe seines Körpers, noch in dem Wohlbefinden überhaupt eine Störung wahrgenommen.[1])

Es darf demnach behauptet werden, dass die Salicylsäure in Dosen von 1 bis 1,5 Grm. pro Tag genommen, in dem normalen Gesundheitszustande des Körpers in keiner Weise eine Aenderung hervorbringt.

In welcher Form die Salicylsäure am zweckmässigsten verabreicht wird, darüber haben die Herren Aerzte zu bestimmen. Doch sei hier meinerseits bemerkt, dass es nur in seltenen Fällen rathsam sein dürfte, die Salicylsäure als Pulver, etwa mit Wasser angerührt, zu geben, weil sie in fester Form die Schleimhäute des Mundes und der Speiseröhre wie auch des Magens angreift. Bringt man eine kleine Menge fester Salicylsäure auf die Zunge oder mit der inneren Seite der Lippen in Berührung, so färben sich die Stellen, wo sie liegt, vorübergehend weiss.

Herr Geheime Rath Professor Wunderlich, welcher eben im hiesigen Universitäts-Hospital die Salicylsäure als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche anzuwenden angefangen hat, empfielt sie als Emulsion zu geben, bereitet aus 1 Grm. Salicylsäure, 20 Grm. Oleum Amygdalar. dulc., 10 Grm. Gummi arab., welchem Gemisch dann noch 25 Grm. Syr. Amygdalarum und 45 Grm. Aq. Florum Aurantii zugesetzt werden. — Diese angenehm süsse Emulsion verdeckt ganz den Geschmack der Salicylsäure, welche letztere in Folge ihrer antiseptischen Eigenschaften zugleich bewirkt, dass die Emulsion sich tagelang unverändert hält.

Es schien mir von Interesse zu wissen, ob die Salicylsäure aus wässriger Lösung von der Haut resorbirt wird,

---

[1]) Von den neun Personen, welche obige 20 Gramm Salicylsäure genossen haben, ist der Harn an den beiden Versuchstagen resp. Nächten wie auch noch während der ersten Hälfte des dritten Tages sorgfältig gesammelt. Ich habe denselben gleich eingedampft und will nun weiter prüfen, wie viel von jenen 20 Grammen Salicylsäure in Salicylursäure umgewandelt und wie viel davon unverändert mit dem Harn abgegangen ist.

Digitized by Google

und auf diesem Wege in die Blutcirculation gelangen könne. Ich habe zu diesem Zwecke ein warmes Bad von 27° R. mit 250 Kilogramm Wasser bereitet, worin 250 Grm. Salicylsäure gelöst waren, und habe darin 10 Minuten verweilt. Ueber den ganzen Körper war danach die Haut in keiner Weise afficirt, sie blieb weich wie zuvor; nur die Fingerspitzen wurden etwas rauh und faltig, was sich jedoch nach ganz kurzer Zeit wieder verlor.

Nach diesem Morgens 10 Uhr genommenen Salicylsäurebade habe ich den Harn bis zum Abend wiederholt mit Eisenchloridlösung auf Salicylsäure geprüft, aber deutlich nachweisbare Spuren davon nicht darin entdecken können. — Salicylsäure scheint demnach durch die Epidermis hindurch nicht resorbirt zu werden.

Ich werde meine Versuche über die Wirkungen, speciell über die physiologischen Wirkungen der Salicylsäure, so weit ich dazu im Stande bin, fortsetzen, und nächstens in Verbindung mit einem unserer Aerzte versuchen, ob bei Kindern, welche vor und nach dem Impfen Salicylsäure einnehmen, die Lymphe ihre Wirkung verliert, während andere mit derselben Lymphe geimpfte Kinder die Impfpusteln bekommen.

Wenn der Versuch, auf dessen Wichtigkeit Geh. Rath Benecke in Marburg mich zuerst aufmerksam machte, wirklich das erwartete Resultat liefert, so gewinnt damit die Vermuthung Halt, dass die in die Blutcirculation gelangte Salicylsäure die Wirkungen auch anderer Stoffe im Blut, welche Krankheiten erzeugen, vernichten werde. Ich hoffe über die Ergebnisse dahin zielender Versuche in nächster Zeit berichten zu können.

Leipzig, den 31. December 1874.

Digitized by Google

Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoësäure durch Umwandlung der Salicylsäure;

mitgetheilt

von

H. Kolbe.

Im Verlaufe der Untersuchungen über Salicylsäure und verwandter Verbindungen, welche eben in meinem Laboratorium ausgeführt werden, hat mein Assistent, Herr H. Ost, die interessante Beobachtung gemacht, dass trocknes neutrales salicylsaures Natron beim Erhitzen in einer Retorte auf ohngefähr 220° eine einfache glatte Zersetzung erfährt in der Weise, dass zwei Moleküle jenes Salzes geradeauf zerfallen in 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. natrium-salicylsaures Natron, das sog. basische Salz der Salicylsäure, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COONa \end{matrix}\right\} OH \\ C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COONa \end{matrix}\right\} OH \end{matrix}\right\} = C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COONa \end{matrix}\right\} ONa + C_6H_6OH + CO_2.$$

Man gewinnt also genau die Hälfte der verbrauchten Salicylsäure wieder. Das abdestillirende ganz reine Phenol erstarrt so schnell zu einer schönen weissen Krystallmasse, dass davon der Retortenhals sich leicht verstopft.

Als Hr. Ost trocknes neutrales salicylsaures Kali in einer Retorte auf 220° erhitzt, und so lange auf dieser Temperatur erhalten hatte, bis kein Phenol mehr überging, zeigte sich bei fast ganz gleichem Verlauf des Processes, dass die rückständige Salzmasse keine Spur Salicylsäure mehr enthielt, sondern aus kalium-paraoxybenzoësaurem Kali bestand. Die Paraoxybenzoësäure, welche nach Auflösen dieses Salzes in Wasser auf Zusatz von Salzsäure niederfällt, ist meist dunkel gefärbt, kann aber durch einen einfachen Reinigungsprocess leicht schneeweiss und chemisch rein erhalten werden.

Digitized by Google

Von allen Methoden zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure ist diese jetzt, wo die Salicylsäure so leicht zu beschaffen ist, entschieden die beste.

Hr. Ost hat die experimentelle Beantwortung der Frage in Angriff genommen, ob ausser dem Kalisalze der Salicylsäure noch andere Metallsalze resp. das des Tetraäthylammoniumoxyds beim Erhitzen Paraoxybenzoësäure liefern, und hat bis jetzt gefunden, dass der salicylsaure Baryt, Strontian, Kalk und das Magnesiasalz sich ganz gleich dem Natronsalze verhalten.

Obige Erfahrung verspricht den Schlüssel zu manchen einander widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker über die Natur der Producte zu liefern, welche sie durch Erhitzen der nämlichen Substanz mit Kalihydrat gewonnen haben. So behauptet, um ein Beispiel anzuführen, der eine Chemiker, aus Chlorphenol durch Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin, der andere aus demselben Chlorphenol Hydrochinon erhalten zu haben. Sollte der eine von beiden etwa Natronhydrat statt Kalihydrat, oder ein natronhaltiges Kalihydrat angewandt haben? Oder sollten beide zwar mit demselben Material gearbeitet, aber auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt haben?

Ich lasse eben Versuche darüber anstellen, ob ein und dasselbe Chlorphenol beim Erhitzen ein Mal mit Kalihydrat und sodann mit Natronhydrat auf gleiche Temperaturen die nämlichen oder, wie ich vermuthe, verschiedene Produkte liefert.

Dass die Temperatur bei diesen Reaktionen auf die Natur der Produkte von Einfluss sein kann, darauf weist die unlängst von mir veröffentlichte Beobachtung[1]) hin, welche Hr. Hartmann in meinem Laboratorium gemacht hat, dass nämlich trocknes Phenolkali durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 145° Salicylsäure liefert, aber über 200° Paraoxybenzoësäure giebt.

Ob obige Thatsachen geeignet sind, der auf so schwachen Füssen stehenden Methode der Ortsbestimmung sub-

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 99 und 100.

Digitized by Google

stituirender Elemente in den Benzolderivaten eine Stütze zu gewähren, oder ihre für mich schon längst unzweifelhafte Bodenlosigkeit zu vermehren, darüber zu discutiren will ich den Chemikern überlassen, welche in dieser Art metaphysischer Speculationen Uebung besitzen.

Leipzig, 1. Januar 1875.

Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Bei den Untersuchungen über den Gehalt an Wasser, bezüglich an Wasserstoff, in anorganischen Verbindungen, namentlich in Mineralien, welche mich schon seit längerer Zeit beschäftigen[1]) und mir viele Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung zu überwinden geben, stiess ich wiederholt auf Beobachtungen, welche unter sich übereinstimmten, aber durchaus nicht mit dem, was zu erwarten stand.

Diese Beobachtungen liessen sich nur erklären bei der Annahme, dass die bisher üblichen Methoden, das Wasser quantitativ zu bestimmen, nicht zuverlässig genug wären.

Ehe ich meine Untersuchungen fortsetzen konnte, musste ich deshalb diese Methoden mit möglichster Genauigkeit und von allen Seiten prüfen. In dem vergangenen Sommer habe ich mich dieser Arbeit in vielen Versuchsreihen unterzogen, von denen ich auf den folgenden Seiten nur einige als Belege für den Gang und die Resultate meiner Beobachtungen mitzutheilen brauche, weil sie alle gut unter sich übereinstimmen, und weil nie eine

---

[1]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w. 1873. S. 159 ff. — Tschermak's Mineralogische Mittheilungen III. 1873. S. 147 ff. — Dies. Journ. [2] 7, 278 ff. — Pogg. Ann. 1874. 152, 132 ff.

Digitized by Google

Beobachtung gemacht wurde, welche den mitzutheilenden widersprochen hat.

Wenn man einen richtigen Einblick in die molekulare oder atomistische Zusammensetzung einer sog. wasserhaltigen — d. h. beim Erhitzen Wasser liefernden — Substanz haben will, so ist es vor Allem wichtig, mit möglichster Schärfe die Wassermenge zu ermitteln, weil das Gewicht eines Moleküles Wasser oder eines Atoms Wasserstoff gegen das aller anderen Bestandtheile so gering ist. Ein begangener Bestimmungsfehler, welcher in der procentischen Zusammensetzung ohne Belang scheint, tritt nämlich deshalb deutlich hervor in der für die Substanz daraus abgeleiteten Formel, mag diese nun eine empirische oder eine sog. Constitutionsformel sein.

Deshalb und bei der Häufigkeit von Wasserbestimmungen in der analytischen Chemie scheint es mir nicht unnütz zu sein, wenn ich die Resultate meiner dahin zielenden Untersuchungen den Fachgenossen und Chemikern hiermit übergebe[1]).

Die folgenden Mittheilungen werden bei der grossen Zahl der Versuche und bei deren Uebereinstimmung unter sich darthun, dass die bisherige Methode, das Wasser direct quantitativ zu bestimmen, immer nur annähernde Resultate giebt, selbst wenn sonst alle Bedingungen bei der Ausführung der Bestimmung vollständig erfüllt sind. Alle bisherigen directen Wasserbestimmungen sind demnach nicht ganz zuverlässig; sind sie wirklich richtig, dann dürfte es nur durch Zufall sein.[2])

---

[1]) Vgl. R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse. VI. Aufl. 1871. S. 68.

[2]) Bekanntlich giebt es unter den Mineralien und besonders unter den Silicaten solche, welche zum Theile unter sehr erschwerten analytischen Umständen Wasser beim Erhitzen entwickeln und für welche bisher durch keine Analyse befriedigende, d. h. einfache Formeln aufgestellt werden konnten. Es liegt nun die Vermuthung nahe, dass die nicht beachtete oder die falsch bestimmte Wassermenge die Schuld daran trägt, so dass ich hoffen darf, dass meine Untersuchungen „wasserhaltiger" Mineralien manche der bisher für sie aufgestellten

Digitized by Google

Von den zwei Methoden, das Wasser, welches bei grösserer oder geringerer Erhitzung der Substanz austritt, quantitativ zu bestimmen, ist die beste und genauste die sog. indirecte, d. h. die Bestimmung des Glühverlustes, wenn man sich überzeugt hat, dass der letztere nur vom austretenden Wasser herrührt, dass die Substanz dabei keine Spur anderer Stoffe verliert oder aus der Luft aufnimmt; dann kann man nämlich das Wasser bei guten Wagen und vorsichtiger Arbeit bis 0,01 oder 0,02 % genau bestimmen.

Weil aber die meisten Substanzen beim Erhitzen, namentlich bei Temperaturen über Rothgluth, anderweitige Gewichtsverluste oder Zunahmen erfahren, kann man nur selten diese Methode anwenden. Man ist dann auf die directe Methode angewiesen, bei welcher bekanntlich in einen Körper, welcher grosse Neigung zur Wasseraufnahme hat, durch einen trocknen Luftstrom das beim Erhitzen ausgetretene Wasser hineingetrieben und dort festgehalten wird. Die Gewichtszunahme des Körpers ist dann genau die Wassermenge, vorausgesetzt:

1) dass der Apparat für diese Bestimmung überall gut schliessend u. s. w. construirt ist;

2) das der Wasser absorbirende Körper nicht auch andere Sublimationsproducte der zu prüfenden Substanz oder Gase der Luft absorbirt;

3) dass der Luftstrom vollkommen trocken ist, und

4) dass der absorbirende Körper alles ihm zugegangene Wasser vollständig absorbirt.

Die beiden ersten Bedingungen kann der Untersucher erfüllen durch Prüfung des Apparates und zweckmässige Auswahl des Absorptionsmittels.

Ueber die Erfüllung oder Nichterfüllung der beiden letzten Bedingungen mittelst der gebräuchlichsten Wasser

---

Formeln rectificiren und vereinfachen werden, was für manche Mineralien (z. B. Glimmer, Epidot, Vesuvian, Prehnit u. s. w.) den werthvollen Untersuchungen von Rammelsberg, Ludwig u. A. schon mehr oder weniger gelungen ist.

Digitized by Google

absorbirenden Körper (Chlorcalcium, Aetzkalk, wasserfreier Kupfervitriol, concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure) hat meines Wissens nur R. Fresenius 1864 Versuche angestellt[1]), zu denen er durch die Beobachtung Pettenkofer's, dass durch Chlorcalcium getrocknete Luft an Schwefelsäurehydrat noch Wasser abgebe[2]), veranlasst wurde.

Diese Versuche zeigten:

1) dass keine der untersuchten Substanzen das Wasser vollständig absorbirt, sondern nur bis zu einem gewissen Grade, der aber constant sein soll, so dass z. B. über Chlorcalcium getrocknete Luft stets gleiche Spuren von Wasser enthalten soll; Fresenius nennt deshalb solche „Chlorcalcium-trocken". Das heisst „Chlorcalcium-trockne" Luft giebt an weiteres Chlorcalcium kein Wasser mehr ab, wohl aber an Schwefelsäure u. s. w.;

2) dass die untersuchten Substanzen in Betreff der Wasser anziehenden Kraft sich in nachstehender Reihe folgen, in welcher jede folgende Substanz die vorangehende übertrifft: gebrannter Kalk, wasserfreier Kupfervitriol, Chlorcalcium (bröckeliges und geschmolzenes), concentrirte Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure.

In diesem Falle werden die letzten der auf S. 28 genannten Bedingungen zwar nicht absolut, aber relativ erfüllt und man hielt deshalb indirecte Wasserbestimmungen nach dieser Methode für vollständig zuverlässig, sobald die beiden ersten Bedingungen erfüllt wurden, und sobald man zum Trocknen des Luftstromes dieselbe Substanz anwendete als zum Absorbiren der Wasserdämpfe[3]).

Da nun die Anwendung von flüssigen absorbirenden Substanzen unbequem ist, so wird meistens Chlorcalcium genommen und zwar entweder geschmolzenes (wasserfreies)

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1865. 4, 177 ff.

[2]) Sitzber. d. bair. Akad. 1862, II. Heft. I, S. 59. — Zeitschr. anal. Chem. 1, 488. — Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 29.

[3]) R. Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse 1871. VI. Aufl. S. 72.

Digitized by Google

oder scharf getrocknetes, sog. bröckeliges mit ca. 8—20 % Wasser.

Fresenius verglich bei seinen Versuchen nämlich auch wasserfreies und bröckeliges mit 21 % Wasser und fand die Wirkung beider gleich, nur absorbirte das Geschmolzene etwas rascher als bröckeliges.

Eine zweite Versuchsreihe von Fresenius ergab:

1) dass „Phosphorsäure-trockene" Luft der concentrirten Schwefelsäure kein Wasser oder doch nur so wenig entzieht, dass dessen Menge in 4 Liter Luft unbestimmbar ist;

2) dass „Schwefelsäure-trockene" Luft dem wasserhaltigen Chlorcalcium Wasser, freilich in sehr geringer Menge, entnimmt.

Bei den von mir ausgeführten Wasserbestimmungen wandte ich als trocknendes Mittel immer Chlorcalcium an, und zwar bald geschmolzenes, bald bei 200° getrocknetes (durchschnittlich mit 8 % Wasser), bald bei 150—160° getrocknetes (mit ca. 20 % Wasser).

Der Apparat hatte folgende Zusammensetzung.

Da ein langes System von Röhren schwer dichtschliessend in allen Zusammenfügungsstellen zu machen und für längere Zeit zu erhalten ist, nahm ich von der Benutzung eines saugenden Luftstromes mittelst eines Aspirators Abstand und drückte mit Hülfe eines Gasometers die Luft durch das Röhrensystem. Schliesst dieses nicht absolut, so geht nur etwas trockene Luft verloren, es tritt aber keine feuchte Luft in den Apparat. Bei dieser Anordnung hat man nur dafür zu sorgen, dass die Zusammenfügung zwischen dem Absorptions- und Erhitzungsrohre eine vollkommen dichte ist. Die hierauf gerichtete Prüfung erfolgte unter starkem Luftdrucke der Lunge oder des Gebläses unter Wasser; aus den gedichteten Rohren durfte nirgends ein Luftbläschen aufsteigen. Die äusserlich genetzten Rohre wurden nachher sorgfältig bei 100° wieder getrocknet.

Die aus dem Gasometer langsam gedrückte Luft ging zuerst durch ein System von Trockenröhren,

Digitized by Google

deren Zahl mannigfach zu variiren war, trat also „Chlorcalcium-trocken" in das Erhitzungsrohr, mit den hier aufgenommenen Wasserdämpfen in ein oder nach Befinden in zwei Absorptionsrohre, entwich „Chlorcalcium-trocken" durch ein Schutzrohr und mittelst eines zur Spitze ausgezogenen Glasrohres durch Schwefelsäure in die Luft. Die letztere Einrichtung diente zum Messen der Stromgeschwindigkeit aus der Zahl der sich innerhalb einer Minute bildenden Luftblasen. Ein Hahn am Gasometer regulirte die Stromstärke.

In der Regel wurden bei jedem Versuche 5 Liter Luft durch den Apparat gedrückt, denn mit dieser Luftmenge ist erfahrungsmässig alles, schon in den kälteren Theilen des Erhitzungsrohres condensirte Wasser von dem warmen Luftstrome wieder in Dampf verwandelt und in das Absorptionsrohr getrieben worden, so dass keine Verluste an Wasser entstehen, wenn man so viel von der zu prüfenden Substanz nimmt, dass höchstens 0,0500—0,0600 Grm. Wasser aus ihr entweichen. Die Zeit, mithin die Geschwindigkeit des Luftstromes wurde je nach Erforderniss verändert, meist war sie 2 bis $2^1/_2$ Stunden, so dass ein Versuch mit Wägungen in 3 Stunden ausgeführt werden konnte. Mit Hülfe dieses Apparates wurde nun, um die Zuverlässigkeit der directen Wasserbestimmungsmethode zu prüfen, direct und indirect der Wassergehalt des reinsten krystallisirten Gypses von Reinhardsbrunn in Thüringen bestimmt, weil man bei dieser Substanz andere Gewichtsverluste oder Zunahmen nicht zu befürchten hatte. Denn das Wasser geht bei ihm schon unter 200° ganz fort und das Calciumsulphat ist bis zu Dunkelrothgluth unveränderlich, denn erst bei sehr heftiger Hellrothgluth schmilzt es unter Verlust von Schwefelsäure [1]).

Ich konnte nun den Apparat anordnen, ihn probiren und den Gang der Versuche leiten, wie ich wollte, immer

---

[1]) Dies. Journ. **88**, 487. — Zeitschr. anal. Chem. 7, 244. — Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse 1871, S. 155.

Digitized by Google

war der direct bestimmte Wassergehalt grösser als der indirecte[1]), nämlich:

Vers. No.	Angewandte Substanz.		Wassergehalt bestimmt: direct.			indirect.	
		Grm.	Grm.	%		Grm.	%
I.	Lufttrockner	Gyps	0,2706	0,0570	21,064	0,0564	20,843
II.	„	„	0,2682	0,0572	21,327	0,0558	20,805
III.	„	„	0,2811	0,0600	21,345[2])	0,0585	20,811[2])
			u. s. w.				

mithin der Fehler zwischen direct und indirect von 0,221 % bis 0,534 %.

So grosse Fehler können bei Substanzen mit wenig Wasser und mit Schwermetallen sehr erhebliche Schwankungen in der Formel hervorrufen.

Die Absorptionsrohre haben also immer mehr Wasser absorbirt, als aus der Substanz ihnen zugeführt sein kann.

Da die Luft durch den Apparat gedrückt wird und die Verbindung und der Verschluss der Absorptionsrohre und des Erhitzungsrohres immer vorzüglich waren, kann feuchte Luft von aussen durch etwaige Undichtigkeiten des Apparates nicht eingedrungen sein, es fragt sich also nur:

1) ob der Luftstrom vollständig „Chlorcalcium-trocken" gewesen ist, oder

2) ob das Chlorcalcium der Absorptionsrohre durch die Capillargefässe des Verschlussmittels, durch Korke, Kautschuk u. dergl. aus der umgebenden feuchten Luft Wasser angezogen hat, oder

---

[1]) Dass die Hitze nicht bis zur beginnenden Zersetzung gesteigert war, konnte man am Erhitzungsrohre sehen, und folgt aus dem Umstande, dass die direct bestimmte Wassermenge stets grösser als die indirecte ist. Wäre nämlich Schwefelsäure in das Chlorcalcium gekommen, so hätte sich dort Calciumsulphat gebildet und Salzsäure wäre entwichen; dann müsste aber direct kleiner als indirect ausfallen.

[2]) Dass die directen, bezüglich die indirecten, Bestimmungen unter sich nicht stimmen, hat seinen Grund darin, dass bei den Versuchen es nicht auf die Bestimmung der absoluten Wassermengen im Gyps ankam und dass deshalb der Gyps nicht in allen Molekülen ganz entwässert wurde.

Digitized by Google

3) ob das Chlorcalcium der Absorptionsrohre in dem Falle, dass es zufällig weniger Wasser enthält als dasjenige der daran angeschlossenen Schutz- und Trockenrohre, dem letzteren so lange Wasser entzieht, bis alles Chlorcalcium im Apparate gleichen Wassergehalt hat, d. h. überall gleichwerthig ist.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurden folgende Versuche angestellt:

I. Versuche mit frisch ausgeglühtem, also wasserfreiem Chlorcalcium[1]) in allen Rohren.

Die Trockenrohre hatten eine gemeinsame Länge von 88 Cm. bei 15 Mm. Weite, so dass man mit Sicherheit vollkommen „Chlorcalcium-trockne" Luft aus ihnen erwarten durfte; trotzdem nahm das Absorptionsrohr, sowohl während ein trockner Luftstrom den Apparat passirte als auch ohne solchen, constant an Gewicht zu:

In 3 Tagen ohne Strom um	0,0026	Grm.
Also pro Tag um	0,0009	„
In 4 Stunden bei 3 Liter Luft um	0,0012	„
„ $2^1/_4$ „ „ $2^1/_2$ „ „ „	0,0009	„

Die Verbindung zwischen Erhitzungsrohr und Absorptionsrohr war mit einem Kautschukstopfen hergestellt; um nun zu sehen, ob derselbe durch seine Hygroskopie diese Zunahme aus der umgebenden feuchten Luft veranlasse, wurde derselbe gegen einen vollkommen gut schliessenden Korkstopfen vertauscht.

Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres betrug nun:

---

[1]) Alles Chlorcalcium war also in Bezug auf den Wassergehalt gleichwerthig; auch hatte es zum gegenseitigen Ausgleiche und zur Sättigung mit Kohlensäure, falls sich beim Glühen Spuren von Calciumoxyd gebildet haben sollten, unter Abschluss feuchter Luft längere Zeit in einem Strome von trockner Kohlensäure und nachher zur Austreibung dieser aus allen Poren im Chlorcalcium in einem Strome von trockner Luft gestanden.

Digitized by Google

In 2 Tagen ohne Strom	0,0009	Grm.
„ 2 „ „ „	0,0005	„
„ 1/2 „ „ „	0,0006	„
Also im Mittel pro Tag	0,0007	„
In 5 Stunden bei 4 1/2 Liter Luft	0,0006	„
„ 5 „ „ 4 1/2 „ „	0,0008	„

Der Kork dürfte darnach nahezu eben so hygroskopisch als der Kautschuk sein. Die grossen Schwankungen in der täglichen Zunahme haben wohl ihren Grund in den Schwankungen des Feuchtigkeitsgrades der Atmosphäre.

Ein Verschmieren des Korkes und aller Einfügungsstellen desselben am Glas mit geschmeidigem Siegellacke änderte diese Zunahme ohne Strom nicht, denn sie betrug nachher:

In 1 Tage ohne Strom	0,0011	Grm.
„ 1 „ „ „	0,0008	„
Also im Mittel pro Tag	0,0009	„

Es hat somit den Anschein, als ob die Wasser anziehende Kraft des Chlorcalcium so gross ist, dass kein Verschlussmittel — mit Ausnahme des unanwendbaren, vollständigen Einschmelzens in Glas — dieselbe zu hindern vermag. Man kann sich das etwa so denken, dass der hygroskopische Kork, Kautschuk, selbst Siegellack, wo sie die feuchte Luft berühren, Wasser absorbiren und dieses immer mehr unter Aufnahme neuen Wassers von aussen durch sich hindurch wandern lassen, weil sie an ihrem anderen Ende von dem noch stärker anziehenden Chlorcalcium vollkommen trocken gehalten werden. Es diffundirt gleichsam der Wasserdampf der feuchten Luft durch die Capillargefässe des Verschlussmittels zur trocknen Luft.

Die drei versuchten Verschlussmittel verhalten sich darin ziemlich gleich, und es wurden deshalb zu allen ferneren Versuchen Korkstopfen angewendet, wo ein dünnes Rohr in ein weites zu fügen war, und Kautschukrohre, wo zwei gleich dünne Glasrohre zu verbinden waren, deren Enden möglichst dicht zur Berührung gebracht wurden.

Digitized by Google

II. Versuche mit bröckeligem Chlorcalcium, welches bei 200° scharf und lange getrocknet war, in allen Rohren.

Das Chlorcalcium enthielt nach einer Untersuchung ca. 9 % Wasser. Die Trockenrohre hatten eine gemeinsame Länge von 31 Cm. Chlorcalcium bei 15 Mm. Weite; man durfte also bei langsamem Strome „Chlorcalciumtrockne" Luft im Absorptionsrohre erwarten. Das Chlorcalcium in allen Rohren war gleichwerthig, denn sie waren mit demselben Materiale zu gleicher Zeit gefüllt, nachdem es einige Tage zerkleinert in einer Flasche verschlossen aufbewahrt gewesen war. Die Zunahme des Absorptionsrohres betrug:

In 2	Tagen	ohne	Strom	0,0005	Grm.
„ 2	„	„	„	0,0012	„
„ 2	„	„	„	0,0016	„
„ 1	„	„	„	0,0010	„
„ 2	„	„	„	0,0015	„
„ 1	„	„	„	0,0005	„
„ 1	„	„	„	0,0010	„
„ 3	„	„	„	0,0025	„
Also im	Mittel	pro	Tag	0,0007	„

Die grossen Schwankungen von 0,0003—0,0010 Grm. pro Tag sind wohl Folge der Witterungsschwankungen in der Beobachtungszeit.

In	$6\frac{1}{2}$	Stunden	bei	5	Liter	Luft	0,0010 Grm.
„	4	„	„	$5\frac{1}{2}$	„	„	0,0004 „
„	3	„	„	$5\frac{1}{2}$	„	„	0,0009 „
„	$1\frac{3}{4}$	„	„	5	„	„	0,0002 „
„	1	„	„	5	„	„	0,0005 „
„	$1\frac{1}{3}$	„	„	5	„	„	0,0000 „
„	1	„	„	5	„	„	0,0000 „

Die Versuchsreihen I. und II. liefern also fast völlig übereinstimmende, nie sich widersprechende Resultate.

III. Versuche mit bröckeligem Chlorcalcium, welches bei 150—160° getrocknet war, in allen Rohren.

Das Chlorcalcium enthielt ungefähr 18 % Wasser und war in Bezug auf den Wassergehalt in allen Rohren gleich-

Digitized by Google

werthig. Die Trockenrohre hatten eine gemeinsame, wirksame Länge von bald 45, bald 60 und bald 100 Cm. bei 15 Mm. Weite.

Die Zunahme des Absorptionsrohres betrug:

In 1	Tage	ohne	Strom			0,0017	Grm.	
„ 2	„	„	„			0,0015	„	
„ 4	„	„	„			0,0030	„	
Also im	Mittel	pro	Tag			0,0009	„	
In 1	Stunde	bei	$5^1/_2$	Liter	und 45	Cm. Trockenrohrlänge	0,0005	Grm.
„ 1	„	„	„	„	„ 45	„ „	0,0006	„
„ 2	„	„	„	„	„ 45	„ „	0,0003	„
„ 2	„	„	„	„	„ 60	„ „	0,0003	„
„ $2^1/_2$	„	„	„	„	„ 100	„ „	0,0006	„
„ 1	„	„	„	„	„ 100	„ „	0,0006	„

Die Uebereinstimmung aller Resultate dieser drei Versuchsreihen trotz der Mannigfaltigkeit der Umstände am Apparate u. s. w. beweist:

1) dass die beobachteten Zunahmen nicht durch Beobachtungsfehler verursacht sein können;

2) dass es gleich ist, ob man geglühtes, 200° oder 160° trocknes Chlorcalcium nimmt, vorausgesetzt, dass es in allen Rohren gleichwerthiges ist (s. u. Versuche IV. und V.);

3) dass der Luftstrom vollständig „Chlorcalciumtrocken" war, weil die Verlängerung der Trockenrohre besonders bei der Versuchsreihe III. die Zunahme des Absorptionsrohrs nicht verminderte oder änderte (vergl. oben S. 32 Frage No. 1);

4) dass deshalb das Chlorcalcium des Absorptionsrohres nur durch die Capillargefässe der Verschlussmittel aus der umgebenden feuchten Luft das Wasser angezogen haben kann (vergl. oben S. 32 Frage 2), denn das Chlorcalcium war bei allen Versuchen gleichwerthig.

Digitized by Google

IV. Versuche über die Gewichtszunahme des Chlorcalcium im Exsiccator.

Nach den obigen Feststellungen lag die Frage nahe, ob Chlorcalcium auch in Glasgefässen mit eingeriebenem Glasstopfen, welcher mit Talg gedichtet war, wie bei Exsiccatoren, Wasser aus der Luft anzöge.

Ferner hatten einige Beobachtungen es wahrscheinlich gemacht, dass ungleichwerthiges Chlorcalcium innerhalb desselben Raumes oder innerhalb communicirender Gefässe sich gegenseitig in der Weise verändere, dass das wasserärmere dem reicheren so lange Wasser entzöge, bis beide gleichwerthig sich gemacht hätten.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde

A.

in einem kleinen Exsiccator mit eingeriebenem und vertalgtem Glasstopfen in zwei offenen Platintiegeln 0,9615 Grm. bei 200° getrocknetes Chlorcalcium mit ca. 8 % Wasser und 0,3600 Grm. wasserfreies Chlorcalcium gestellt.

Es ergaben sich folgende Zunahmen bei

	0,9615 Grm. $CaCl_2+H_2O$ und	0,3600 Grm. $CaCl_2$.
Nach 2 Tagen um	0,0051 Grm. Wasser	„ 0,0010 „ Wasser.
„ 2 „ „	0,0049 „ „	„ 0,0010 „ „
„ 2 „ „	0,0045 „ „	„ 0,0010 „ „
„ 2 „ „	0,0050 „ „	„ 0,0010 „ „
Also im Mittel pro Tag um	0,0025 „ =0,26 %	„ 0,0005 „ =0,14 %.

Die Zunahme erfolgte so regelmässig in beiden Substanzen alle 2 Tage, wenn behufs der Wägung der Exsiccator geöffnet wurde, zusammen um 0,0060 Grm., dass man glauben könnte, dieses Gewicht Wasser sei in dem Volum Luft enthalten, welches den Exsiccator fülle bei jeder Oeffnung.

Diese Versuche wurden bei 20° R. = 25° C. angestellt; bei dieser Temperatur enthält ein Cubikmeter mit Wasserdampf gesättigter Luft 22,5 Grm. Wasser[1]). Das Volumen

[1]) Vergl. Müller, kosmische Physik 1872. S. 637 f.

Digitized by Google

des Exsiccator ist 120 Cc., enthält also bei gesättigter Luft an Wasserdampf nur 0,0027 Grm. Es müssen deshalb die genannten Mengen Chlorcalcium alle 2 Tage mindestens noch 0,0033 Grm. (also pro Tag 0,0017 Grm.) Wasser aus der Luft durch die Verdichtung hindurchziehen.[1])

Der Umstand, dass die Zunahme von beiden Chlorcalciumarten so gleichmässig erfolgte, dass das wasserhaltige in derselben Zeit fast die doppelte Menge (0,26 %) Wasser pro Tag absorbirte als das wasserfreie (0,14 %), machen es mehr als wahrscheinlich, dass das wasserfreie dem 8 % wasserhaltigen Nichts entzogen hat.

Etwas anders verlief aber eine entsprechende Versuchsreihe

B.

in demselben Exsiccator mit 0,8779 Grm. bei 150—160° getrocknetem Chlorcalcium mit ca. 18 % Wasser und 0,7948 Grm. wasserfreiem Chlorcalcium.

Es erfolgten nachstehende Zu- und Abnahmen bei

	0,8779 Grm. $CaCl_2+H_2O$ u.	0,7948 Grm. $CaCl_2$.
Nach 6 Tagen um	— 0,0062 „ Wasser	„ + 0,0153 „ H_2O.
„ 6 „ „	— 0,0022 „ „	„ + 0,0117 „ „
„ 2 „ „	+ 0,0005 „ „	„ + 0,0054 „ „

Die Gesammtzunahme beider Arten Chlorcalcium betrug:

In den ersten 6 Tagen	+ 0,0091 Grm.
„ „ zweiten 6 „	+ 0,0095 „
„ „ dritten 2 „	+ 0,0059 „

Bei Annahme gesättigter Luft im Exsiccator mit 0,0027 Grm. Wasser betrug diese Gesammtzunahme von Wasser aus der Luft durch die Talgdichtung:

pro 6 Tage	0,0091 — 0,0027 = 0,0064 Grm.	oder pro Tag	0,0011
„ 6 „	0,0095 — 0,0027 = 0,0068 „	„ „ „	0,0011
„ 2 „	0,0059 — 0,0027 = 0,0022 „	„ „ „	0,0011

ist also ausserordentlich regelmässig und stimmt mit den obigen Resultaten in Anbetracht der Witterungs- und

[1]) Vergl, oben S. 33.

Digitized by Google

Temperaturschwankungen während der Beobachtungszeit gut überein.

Man sieht, dass bei so ungleichwerthigem Chlorcalcium in demselben Raume eine sehr auffallende Ausgleichung des Wassergehaltes stattfindet.

V. Der Ausgleich im Wassergehalte von sehr ungleichwerthigem Chlorcalcium wird durch folgende zwei Versuche ebenfalls bewiesen.

A.

Das Absorptionsrohr wurde mit mehrfach gebrauchtem, also sehr wasserhaltigem Chlorcalcium gefüllt und die Trocken- und Schutzrohre mit frischem, sehr wasserarmem. Die Abnahme des Gewichts vom Absorptionsrohre betrug:

I. Nach 3 Stunden und $8^1/_2$ Liter Luft — 0,0006 Grm.
II. „ 4 „ „ 6 „ „ — 0,0017 „

B.

Umgekehrt wurde nun das Absorptionsrohr mit frisch ausgeglühtem Chlorcalcium gefüllt und die Trocken- und Schutzrohre mit altem gebrauchtem, also wasserhaltigem. Die Zunahme im Absorptionsrohre betrug:

I. Nach 3 Stunden bei 4 Liter Luft + 0,0049 Grm.
II. „ $4^1/_2$ „ „ $4^1/_2$ „ „ + 0,0058 „

Diese Zunahmen sind durchschnittlich um 0,0040—0,0050 Grm. grösser als alle obigen bei gleichwerthigem Chlorcalcium in allen Rohren. Allein man darf nicht vergessen, dass ein Theil derselben vielleicht von Aufnahme von Kohlensäure in dem frisch ausgeglühten Chlorcalcium des Absorptionsrohres in Folge von gebildetem Calciumoxyd herrühren könnte.

Die Versuchsreihen IV. und V. beantworten die dritte Frage auf Seite 33 dahin, dass ungleichwerthiges Chlorcalcium in communicirenden Gefässen sich gegenseitig gleichwerthig zu machen bestrebt ist, und zwar je ungleichwerthiger es ist, um so rascher und ersichtlicher.

Die Zunahmen des Gewichts vom Absorptionsrohre im dicht verschlossenen Apparate ohne Luftstrom um durch-

Digitized by Google

schnittlich 0,0008 Grm. pro Tag erklären sich ganz befriedigend durch die Diffusion des Wasserdampfes aus der feuchten Luft in die trockne durch die hygroskopischen Verschlussmittel der Chlorcalciumrohre. Allein dieselbe Erklärung stösst bei den Zunahmen des Gewichtes vom Absorptionsrohre im gleichen Apparate mit Luftstrom um durchschnittlich 0,0006 Grm. in 3 Stunden und bei 4 Liter Luft insofern auf Schwierigkeiten, weil sie so sehr viel grösser sind (0,0048 pro Tag), und weil der Richtung der Diffusion des Wasserdampfes entgegen die Luft im Apparate drückt. Dieser Druck müsste, wenn er auch die Diffusion nicht zu verhindern vermöchte, dieselbe wenigstens vermindern.

Ist der Grund dieser Zunahmen nicht ersichtlich, so ist doch nach den obigen Versuchen an der Thatsache derselben nicht zu zweifeln. Ich weiss wenigstens nichts, was bei den Versuchen übersehen sein könnte.

Will man nun ganz genaue directe Wasserbestimmungen anstellen, so ergeben sich dafür nach dem Obigen folgende Regeln und Correctionen an der beobachteten Gewichtszunahme des Absorptionsrohres, natürlich abgesehen von dem dichten Verschlusse der gesammten Röhrenleitung:

1) die Länge und Weite des Trockenrohres müssen mindestens genügen, um den Luftstrom vollkommen „Chlorcalcium-trocken“ zu machen, was man durch Versuche leicht feststellen kann;

2) das Chlorcalcium in allen Rohren muss möglichst gleichwerthig sein; man erreicht das leicht, wenn man vor jedem Versuche alle Rohre in einem sog. Thermostaten zu gleicher Zeit trocknet und nachher noch unter sich communiciren lässt.

Zur Füllung ist nicht geglühtes, sondern nur bei 150—200° gut getrocknetes Chlorcalcium am besten, weil sich beim Glühen leicht etwas Calciumoxyd bilden kann, welches eine Aufnahme von Kohlensäure in Folge haben kann, und weil nach den Versuchen IV A. das bröckelige

Digitized by Google

lebhafter Wasser aufnimmt, wohl in Folge grösserer Oberfläche durch die starke Porosität[1]).

3) durch eine Versuchsreihe muss der an dem bestimmten, bei allen Versuchen unveränderlichen Apparate haftende Fehler in seiner Grösse ermittelt werden. Derselbe ist nach dem Obigen aber nicht blos eine Function des betreffenden Apparates, sondern auch der Zeit zwischen den Wägungen und der Luftmenge, welche man durch das Absorptionsrohr getrieben hat. Man muss also am Apparate ermitteln, wie gross ist die Gewichtszunahme (z) des Absorptionsrohres, wenn durch dasselbe in (x) Stunden (y) Liter Luft durchstreichen. Im Durchschnitte aller oben mitgetheilten Versuche war $x = 3$; $y = 4$ und $z = 0{,}0006$ Grm. Will man x und y bei den verschiedenen Wasserbestimmungen variiren, so muss man die entsprechenden z′, z″ u. s. w. ermitteln und am bequemsten in eine Tabelle zusammenstellen, welche natürlich nur für den betreffenden Apparat gilt. Nach dem Obigen ist vermuthlich der Fehler z zugleich eine Function des Feuchtigkeitsgrades der Atmosphäre. Diese Fehlerquelle lässt sich aber nicht berücksichtigen, dürfte auch wohl zu vernachlässigen sein.

4) Alle Wägungen von Chlorcalciumrohren sind so kurz wie möglich vor und nach der Ausführung der Versuche vorzunehmen, und dabei ist zu achten, dass die Rohre gut verschlossen sind, denn das Gewicht offener Rohre ist auf guten Wagen nicht genau zu bestimmen, weil es constant grösser wird.

5) Die Grösse des Absorptionsrohres ist ebenfalls durch Versuche festzustellen. Zu grosse Rohre verringern durch ihre Schwere die Empfindlichkeit der Wage, zu kleine absorbiren nicht alles aus der Substanz getriebene Wasser mit Zuverlässigkeit; ich nehme deshalb gerne 2 Absorptionsrohre und wäge beide einzeln oder gemeinsam.

---

[1]) Diese Beobachtung steht allerdings nicht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Fresenius, s. oben Seite 30.

Digitized by Google

Dass mit diesen Vorsichtsmaassregeln und Correctionen der Wägungen die Wasserbestimmungen richtig werden und indirecte und directe genau übereinstimmen, zeigt die folgende

VI. Versuchsreihe.

A. Chlorcalcium überall gleichwerthig, 160° trocken;

1 Absorptionsrohr;
x = $2^1/_2$ Stunden;
y = $5^1/_2$ Liter;
z = 0,0006 Grm.;

lufttrockner Gyps 0,2706 Grm. geben Wasser direct 0,0570 Grm.,
indirect 0,0564 „
also 100 Grm. geben Wasser direct 21,064 %, indirect 20,843 %.
Differenz 0,0006 Grm. = 0,221 % = Fehler z = 0,0006.

B. Chlorcalcium überall gleichwerthig, 160° trocken;

2 Absorptionsrohre;
x = 2 Stunden;
y = $5^1/_2$ Liter;
z = 0,0006 Grm.;
z′ = 0,0008 „

lufttrockner Gyps 0,2682 Grm. geben Wasser direct { I. 0,0541 Grm. / II. 0,0031 „
Sa. 0,0572 Grm.
indirect 0,0558 Grm.

also 100 Grm. geben Wasser direct 21,327 %, indirect 20,805 %.
Differenz = 0,0014 Grm. = 0,522 % = Fehler z + z′ = 0,0014 Grm.

C. Alles wie beim Versuche B.

lufttrockner Gyps 0,2811 Grm. geben Wasser direct { I. 0,0584 Grm. / II. 0,0016 „
Sa. 0,0600 Grm.
indirect 0,0585 Grm.

also 100 Grm. geben Wasser direct 21,345 %, indirect 20,811 %.
Differenz 0,0015 Grm. = 0,534 % = Fehler z + z′ = 0,0014 Grm.

Aachen, November 1874.

Digitized by Google

Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen;

von

G. Hüfner.

Dritte Abhandlung.

Durch meine letzte, in diesem Journale[1]) mitgetheilte Versuchsreihe sollte entschieden werden, ob sich auch bei der Wirkung des reinen Pankreasferments auf Blutfibrin Gase entwickeln können. Es stellte sich dabei das bemerkenswerthe Resultat heraus, dass neben dem specifischen, durch das Ferment eingeleiteten, chemischen Processe ein anderer verläuft, infolge dessen gasförmig absorbirter Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure gebildet wird.

An sich betrachtet erschien zwar diese letztere Thatsache nicht auffallend, insofern bekannt ist, dass bei Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff sehr viele, besonders flüssige oder gelöste, organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Oxydation erleiden, die bald mit, bald ohne Kohlensäureproduction von Statten geht.

Da sich indessen zeigte, dass gerade die Fermentlösung ziemlich reichlich Sauerstoff verzehrt und zwar, so lange sie nicht mit dem Fibrin in Berührung kommt, ohne auch nur eine Spur von Kohlensäure auszugeben, so konnte man vermuthen, dass irgend welche Beziehungen zwischen der Thätigkeit des Ferments und seinem Verhalten gegen atmosphärischen oder in Wasser gelösten Sauerstoff existiren möchten. Man wurde in der That an Schönbein's Hypothese erinnert, wonach zu den verbrennenden Gährungen, den sogenannten Verwesungen, die Mithülfe des erregten Sauerstoffs nothwendig ist, und an seine Beobachtung, dass sich dieser sehr leicht, namentlich bei der Diffusion des gewöhnlichen Sauerstoffs in Terpentinöl, in Oelsäure, in Pilzsaft etc. bildet. Dieser erregte Sauerstoff, meinte

[1]) Dies. Journal [2] **10**, 1—28.

Digitized by Google

Schönbein, könne von da auf andere oxydable Körper übertragen werden und so eine Verbrennung bei niedriger Temperatur unterhalten, während seinerseits der erregende Stoff fortfahre, gewöhnlichen Sauerstoff zu absorbiren und in den erregten Zustand zu versetzen[1]).

So konnte man also auch denken, dass das Pankreasferment auf den Sauerstoff wirke, dass es ihn in erregtem Zustande auf das Fibrinmolekül übertrage, und dass deshalb Kohlensäure nicht eher gebildet werden könne, als bis die Berührung zwischen ihm und dem zu verbrennenden Fibrin hergestellt sei.

Erst ganz neuerdings wurde von Herrn M. Traube[2]) in Betreff der Alkoholgährung eine ähnliche Vermuthung ausgesprochen. Derselbe glaubt, dass das Protoplasma der Pflanzenzellen ein chemisches, die alkoholische Gährung des Zuckers bewirkendes Ferment sei, welches bei Zutritt von Luft freien Sauerstoff auf den Zucker übertrage.

Allein ganz abgesehen von dem veränderten Begriffe, den wir jetzt mit dem Ausdrucke „erregter Sauerstoff" verbinden, und von den ganz anderen Vorstellungen, die wir in neuerer Zeit über seine Bildung, sowie über das Zustandekommen seiner Reactionen hegen, ist es schon von vorn herein unwahrscheinlich, dass der durch das Pankreasferment angeregte Zersetzungsprocess, der sich am Fibrin vollzieht, dem Wesen nach nur ein Verbrennungsprocess sein solle. Dagegen spricht vor Allem das Auftreten solcher Zersetzungsproducte, wie Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure. Es erschien im Gegentheile als wahrscheinlich, dass der ganze beobachtete Oxydationsprocess nur eine zufällige Erscheinung sei, eine solche, die mit dem wahren Wesen der Wirkung des Pankreasferments gar nicht im mindesten zu thun habe.

---

[1]) Vgl. C. Ludwig, Lehrb. der Physiologie, 2. Aufl. 1, 49.

[2]) Ber. Berl. Chem. Ges. 7, 887. — Vgl. auch eine Notiz aus einem Vortrage des Herrn F. Cohn über Bacterien im Naturforscher, 7, 390.

Digitized by Google

Bei der allgemeinen Neigung organischer Substanzen, sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs allmählich zu oxydiren, konnte man vielmehr annehmen, dass auch in unserem Falle eine Oxydation einträte, wenn freier Sauerstoff vorhanden, und dass sie ausbleibe oder aufhöre, wenn er ausgeschlossen oder verbraucht sei. Das Ferment, als eine den Eiweissstoffen verwandte organische Substanz, musste ihr ebensogut unterliegen, wie sein Object, das Fibrin; und was das Ausbleiben der Kohlensäure in den angeführten, nur mit Fermentlösung angestellten Versuchen betrifft, so war es nicht auffallend auf Grund der bekannten Erfahrung, auf die bereits in der letzten Abhandlung verwiesen wurde, — dass nämlich manche andere organische Körper, wie z. B. Oelsäure, wenn sie sich an der Luft oxydiren, eben so wenig Kohlensäure ausgeben wie unser Ferment; ohne dass sie darum nachweislich specifische Fermente oder sogenannte Gährungserreger wären.

Nichts desto weniger habe ich doch noch einige Versuche unternommen, um festzustellen, ob nicht doch vielleicht, und wenn es der Fall wäre, in wie weit dann die specifische Wirkung unseres Ferments an die Gegenwart gasförmigen oder in Wasser gelösten Sauerstoffs gebunden sei.

Zunächst aber prüfte ich das Verhalten atmosphärischer Luft zu gekochtem Fibrin allein. Es galt dabei zu untersuchen, ob sich das Fibrin bei Blutwärme nicht auch ohne Beihülfe eines organischen oder anorganischen Sauerstoffübertragers an der Luft oxydiren und dafür Kohlensäure ausscheiden könne.

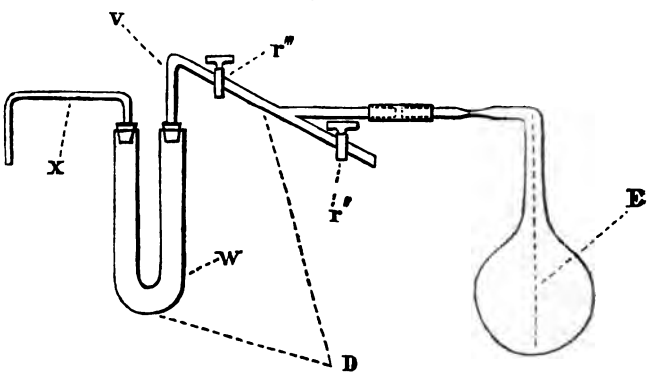
Zu diesem Versuche diente der Kolben E, in auf S. 46 stehender Figur I, der von derselben Form und Grösse und in derselben Weise gefüllt war, wie die früher[1]) verwandten, und zweitens der gleichfalls schon früher beschriebene Desinfectionsapparat D[2]). Beide Theile waren in der Art luftdicht mit einander verbunden, dass, wäh-

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 9 ff.
[2]) A. a. O. 7.

Digitized by Google

rend der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt ward, der Dampf desselben durch den einen Ast des Desinfectionsapparats, bei offenem Hahne r″, entweichen musste, und dass, wenn das Sieden vorbei und der genannte Hahn geschlossen war, durch das glühende Rohr x und das U-rohr w die desinficirte Luft in den erkaltenden Kolben nachdringen konnte. Erst wenn die Flüssigkeit, nachdem sie etwa 3 Stunden lang im heftigen Sieden erhalten worden, vollständig wieder erkaltet war, wurde der Hals des Kolbens zugeschmolzen und so ein hinlänglich grosses Volumen gereinigter atmosphärischer Luft mit eingeschlossen. Dasselbe betrug in dem einen Versuche, den ich anstellte, circa 400 Cm.

Fig. I.



Die Zeit, während deren nun Sauerstoff und Fibrin in dem Kolben auf einander wirken durften, währte 3 Wochen; die Temperatur, bei der dies geschah, schwankte zwischen 40°—50° C.

Nach Verfluss der genannten Zeit war in dem Aussehen weder des Fibrins noch der Flüssigkeit irgend welche auffällige Veränderung zu bemerken. Dagegen war die Zusammensetzung des Gasgemisches, das sich darüber befand und das auf die früher[1]) beschriebene Weise durch Auspumpen gewonnen ward, eine andere geworden.

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 11.

Digitized by Google

Folgende Analyse mag es beweisen.

Versuch 1.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Angewandtes Volumen (feucht)	136,17	13,0	0,7027	89,89
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	123,85	11,8	0,6880	81,68
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	111,40	11,5	0,3540	36,76
Nach Zusatz von Wasserstoff (feucht)	249,50	10,5	0,4902	115,50
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	249,30	10,5	0,4914	115,69

Resultat:

Stickstoff	90,87 %
Sauerstoff	0,00 „
Kohlensäure	9,13 „
	100,00 %

Wie man sieht, ist aus dem ursprünglichen Gasgemenge (atmosphärischer Luft) aller Sauerstoff verschwunden und dafür in der That ein Oxydationsproduct, Kohlensäure an die Stelle getreten. Aber das Volumen der letzteren scheint dem verschwundenen Sauerstoffvolumen nicht gleich, sondern geringer zu sein: ich sage, es scheint, weil 1) jede Gewissheit darüber fehlt, ob nicht eine Ausscheidung freien Stickgases stattgefunden, und 2) unbekannt ist, wie viel von dem atmosphärischen Sauerstoffe beim Durchgange durch das glühende Messingrohr x von diesem zurückgehalten wurde.[1])

Das Resultat des angestellten Versuchs lehrt jedenfalls klar, dass es zur Oxydation des Fibrins durch von Wasser absorbirten Sauerstoff eines besonderen Uebertragers des letzteren gar nicht erst bedarf. Die starke Anziehung, welche die einzelnen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Fibrinmoleküls auf die Atome des Sauerstoffmoleküls ausüben mögen, ist allein schon hinreichend, um dieses Molekül, sobald es dem Fibrin begegnet, zu zerreissen und die einzelnen Atome desselben, an Kohlenstoff oder an Wasserstoff oder an beide zugleich gebunden, zu-

[1]) Das glühende Rohr war nur 15 Cm. lang. Wenn also auch etwas atmosphärischer Sauerstoff zu seiner Oxydation verbraucht wurde, so konnte dies doch nur ein kleiner Bruchtheil vom Ganzen sein.

Digitized by Google

rückzuhalten. Vielleicht dass hier auch noch diejenige Art „katalytischer Wirkung“ mit im Spiele ist, welche man als „Massenwirkung“ zu bezeichnen pflegt. Der katalytische Einfluss des Fibrins auf Wasserstoffsuperoxyd ist längst bekannt.[1])

In den nun folgenden Versuchen wurde das abgekochte Fibrin wieder mit der Fermentlösung in Berührung gebracht und zwar unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln, die ich schon früher[2]) beschrieben. Nach den getrennten Beschickungen mit Fibrin und mit der Fermentlösung wurde aber jeder einzelne Kolben noch so lange mit der thätigen Quecksilberpumpe in Verbindung gesetzt, bis das fallende Quecksilber keine Luftbläschen mehr mit sich hinunterriss.

Grösse des Kolbens, Mengenverhältnisse des Fibrins und Wassers, sowie die Temperatur waren immer dieselben, wie in den früheren Versuchen.

Versuch II.

Die grösste Menge des Fibrins ist nach Verlauf von 8 Tagen verschwunden. Am Boden des Kolbens sieht man nur noch krümlige Reste. Die vereinzelte klare

---

[1]) Man kann sich über diese Oxydation innerhalb des Wassers, die schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, eine ganz anschauliche Vorstellung bilden. Macht man nämlich einmal mit Clausius die Annahme, dass die Wassermoleküle schon bei gewöhnlicher Temperatur in fortwährenden Zerlegungen und Rückbildungen begriffen sind, so ist auch die Vorstellung zulässig, dass sobald Sauerstoffmoleküle aus der Luft in die Flüssigkeit eindringen und sich in derselben fortbewegen, sie alsbald gleichfalls an diesen abwechselnden Zersetzungen und Synthesen Theil nehmen müssen. Geschieht aber dies, so wird es natürlich zahlreiche, wenn auch noch so kurze, Zwischenmomente geben, wo sich die einzelnen Sauerstoffatome gerade in unverbundenem Zustande befinden, wo sie sich lose umhertreiben. Man hat da Sauerstoff in statu nascendi. Anstatt sich nun stets wieder mit einander zu ganzen Molekülen oder mit losen Wasserstoffatomen zu Wasser, werden sie sich hin und wieder auch mit den oxydablen Atomen einer organischen Substanz, die gerade zugegen ist, vereinigen können, und mannichfaltige Oxydationsproducte dieser können sich bilden.

[2]) Dies. Journ. [2] **10**, 9.

Digitized by Google

Flüssigkeit hinterlässt nach dem Eindampfen die bekannten Producte der Zersetzung. — Die Pumpe lieferte nur Spuren von Gas. Zum Zwecke der Messung der etwa gebildeten Kohlensäuremenge wurde Luft zu den Gasspuren im Messrohre hinzugelassen. Die Analyse ergab Folgendes:

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Angewandtes Volumen (feucht)	31,40	11,5	0,5835	17,43
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	28,70	11,0	0,5918	16,33

Die Menge der gefundenen Kohlensäure war sonach nur eine sehr geringe. Sie betrug 0,302 Ccm. (red. auf 760 Mm. Druck und 0° Temperatur).

Noch weniger Kohlensäure fand sich am Ende des folgenden Versuchs, der ganz in derselben Weise ausgeführt worden war und im Uebrigen dieselben Resultate lieferte wie der vorherige.

Versuch III.

Da hier nach der letztgemachten Erfahrung schon von vorn herein sehr wenig Gas zu erwarten war, so wurden die ausgepumpten Gasbläschen sogleich in einem Absorptionsrohre aufgefangen, in dem sich schon eine gemessene Menge atmosphärischer Luft befand.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Vorheriges Luftvolumen (feucht)	32,40	11,2	0,5881	18,00
Nach Zufügung alles auspumpbaren Gases (feucht)	34,30	11,3	0,5903	19,12
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	32,4	11,5	0,5980	18,66

Die Gesammtmenge des Gases, die hier gewonnen worden, betrug nur 0,30 Ccm., und davon kommen wiederum nur 0,12 Ccm. auf vorhandene Kohlensäure.

Nur ein geringes Plus an Gas fand sich in dem auf gleiche Weise angestellten und verlaufenden

Digitized by Google

Versuch IV.

Auch hier wurden die wenigen Gasbläschen in einem Absorptionsrohre gesammelt, das schon eine bekannte Menge atmosphärischer Luft enthielt.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Vorhandenes Luftvolumen (feucht)	52,60	11.5	0,6140	30,48
Nach Aufsammlung des Gases (feucht)	56,40	11,2	0,6194	33,02
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	53,30	10,2	0,6210	31,90

Resultat:

Gesammtmenge des gefundenen Gases	0,7 Ccm.
Menge der Kohlensäure	0,3 „

Aus den verstehend angeführten Versuchen lässt sich schon zweierlei mit einiger Sicherheit entnehmen. Einmal, dass die Thätigkeit des Ferments durchaus nicht an das Vorhandensein gasförmigen oder absorbirten Sauerstoffs gebunden ist; sodann aber zweitens, dass allerdings die Bildung der Kohlensäure mit diesem Umstande zusammenhängt. Denn je sorgfältiger und vollkommener vor dem letzten Zuschmelzen des Kolbens alle vorhandene Luft aus diesem entfernt ist, um so geringer zeigt sich am Ende des Versuchs die Menge der gebildeten Säure. Nun ist es aber bekannten Erfahrungen zufolge ausserordentlich schwierig, Wasser, welches absorbirtes Sauerstoffgas, daneben aber organische Materie enthält [1]), vollständig von diesem Gase zu befreien, — selbst wenn man sich der vorzüglichen Methode des Auskochens bedient. Um so mehr lässt sich begreifen, dass, wenn vollends die Anwendung jenes energischen Mittels untersagt und man lediglich auf die Hülfe des Vacuums ange-

[1]) Wie schwer es schon ist, sogar reines Wasser von aller atmosphärischen Luft, und besonders von Sauerstoff zu befreien, darüber vergl. Baumert's Bemerkung: „Immer aber ist es rathsam, das Kochen noch etwas länger fortzusetzen, weil das Wasser den letzten Antheil Luft und zumal den Sauerstoff mit grosser Beharrlichkeit zurückhält." Chem. Untersuchgn. über die Respiration des Schlammpeizgers (Ann. Chem. Pharm. 88, 5).

Digitized by Google

wiesen ist, auch dann, wenn die Pumpe kein Gas mehr bringt, doch jederzeit noch solche Reste desselben zurückbleiben werden, welche genügen, um das Auftreten der kleinen Kohlensäuremengen zu erklären, die in den letzten Versuchen gefunden wurden.

Jede Untersuchung des anderen Gases, welches sich neben der Kohlensäure in dem ausgepumpten Gemenge befand, war bisher absichtlich unterblieben. Nach den Resultaten früherer Versuche konnte weder Sauerstoff noch ein brennbares Gas erwartet werden. Das restirende Gas konnte nur Stickstoff sein.

Indess konnte man doch fragen: Sollte die von Anderen beobachtete Ausscheidung der brennbaren Gase Wasserstoff und Grubengas nicht darum gerade erfolgt sein, weil es vielleicht am nöthigen Sauerstoffe gebrach, um diese Bestandtheile zu oxydiren? Und sollte nicht umgekehrt die Ausscheidung freien Stickstoffs, wenn überhaupt bei unserem Processe an eine solche gedacht werden darf, gerade bei Mangel an Sauerstoff unmöglich werden? —

Die folgenden Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, zunächst wenigstens die erste der beiden Fragen zu entscheiden. Das dabei eingeschlagene Verfahren war das nämliche wie bei den vorhergehenden Experimenten. Nun wurde bei der Analyse des am Schlusse ausgepumpten Gasgemenges nicht allein die Menge der Kohlensäure bestimmt, sondern auch die Natur des anderen Gemengtheils, der neben jener vorhanden war.

Versuch V.

Fibrin nach Verlauf von 6 Tagen grösstentheils zersetzt. Gefundene Gasmenge gering. Messung und Analyse derselben ergab Folgendes:

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Vorheriges Luftvolumen (feucht)	45,50	17,4	0,6162	25,73
Nach Hinzufügung des gefundenen Gases (feucht)	55,10	17,5	0,6269	31,69
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	45,60	17,5	0,6172	26,45
Nach Ueberfüllung (feucht)	89,74	17,5	0,3550	28,69
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	91,20	18.2	0,3525	28,81

Digitized by Google

Resultat:

Stickstoff	12,08 %
Sauerstoff	0,00 „
Kohlensäure	87,92 „

in Cubikcentimetern:

Stickstoff	0,20
Kohlensäure	1,42
Im Ganzen	1,62 Ccm.

Man sieht schon aus dieser einen Analyse, dass selbst bei möglichstem Ausschlusse von Sauerstoff doch keine Spuren brennbarer Gase entwickelt werden.

Dasselbe lehren aber auch die beiden folgenden Versuche.

Versuch VI.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Im Absorptionsrohre aufgefangenes Gas (feucht)	73,20	22,0	0,6419	42,15
Atmosphärische Luft i. Eudiometer (feucht)	67,10	21,1	0,3204	18,80
Nach Hinzufügung des von CO_2 befreiten Gases (feucht)[1]	75,00	22,3	0,3293	21,45
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	74,90	22,3	0,3290	21,40

Resultat:

Stickstoff	0,57 Ccm.
Kohlensäure	8,25 „
Brennbares Gas	0,00 „
Im Ganzen vorhandenes Gas	8,82 Ccm.

Versuch VII.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Im Absorptionsrohre aufgefangenes Gas (feucht)	90,96	21,9	0,6660	57,81
Luft im Eudiometer (feucht)	63,70	21,4	0,3117	17,29
Nach Hinzufügung des von CO_2 befreiten Gases (feucht)[2]	70,54	21,3	0,3177	19,56
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	69,92	19,6	0,3156	19,48

[1]) Wegen zu geringen Volumens war nach der Entfernung der Kohlensäure eine Messung des Gases im Absorptionsrohre nicht mehr möglich. Dasselbe wurde deshalb ohne Weiteres in ein Eudiometer übergefüllt, welches schon ein bekanntes Volumen atmosphärischer Luft enthielt.

[2]) Auch hier war nach der Entfernung der Kohlensäure das im

Digitized by Google

Resultat:

Stickstoff	0,49 Ccm.
Kohlensäure	11,60 „
Im Ganzen vorhandenes Gas	12,09 Ccm.

Sauerstoffmangel allein kann also jedenfalls bei Fibrinzersetzung durch Pankreasferment nicht die Ursache vom Auftreten brennbarer Gase sein. Es ergiebt sich zwar aus den letzten 2 Versuchen, dass die vor dem endlichen Zuschmelzen erfolgte Auspumpung der Kolben keine vollständige gewesen sein kann. Darauf deutet wenigstens das hier im Vergleiche zu dem früheren etwas reichlichere Auftreten der Kohlensäure. Es musste also namentlich Sauerstoff unausgepumpt geblieben sein. Allein bei der Quantität der angewandten (40 Grm. Trockensubstanz) und des während des Versuchs zersetzten Fibrins (etwa $^3/_3$ des angewandten) war die restirende Sauerstoffmenge, im Betrage von höchstens 15 Milligramm, für die zu entscheidende Frage von keinem Belang.

Dabei ist nun aber gerade die Wahrnehmung interessant, mit welcher Zähigkeit sich der vom Wasser absorbirte Sauerstoff am Fibrin festhält, das von jenem umspült wird. Gesetzt nämlich, alles am Ende vorgefundene Stickgas, dessen in der Regel weniger war als 0,5 Ccm., rührte von im Wasser enthaltener atmosphärischer Luft her, die bei der Vorrichtung der Kolben unausgepumpt geblieben, so wäre mit Rücksicht auf die respectiven Absorptionscoefficienten der beiden Componenten unserer Atmosphäre zu erwarten gewesen, dass neben circa 0,5 Ccm. Stickstoff nicht mehr als 0,25 Ccm. Sauerstoff zurückbehalten worden, und man hätte darnach nicht mehr als höchstens eben so viel Kohlensäure erwarten dürfen. In den Versuchen No. 2—4 war dies auch nahezu der Fall. In den

Absorptionsrohre restirende Gasvolumen für die Messung im gleichen Rohre zu gering, und musste deshalb wie im vorhergehenden Versuche sogleich in ein schon lufthaltiges Eudiometer übergefüllt werden.

Digitized by Google

3 letzten Versuchen wollte man indess die vorletzte Evacuirung durch ein gelindes Erwärmen des Kolbeninhalts unterstützen; allein die Menge und Spannung des entwickelten Wasserdampfes, der durch die vorgelegte Schwefelsäure nicht genügend condensirt werden konnte, verhinderten gerade den gewünschten Effect. Der Stickstoff entwich bis auf geringe Reste; aber der Sauerstoff wurde mit Zähigkeit zurückgehalten.

Die bisherigen Versuche hatten den Hauptzweck festzustellen, ob und welche Gase auftreten würden, wenn das fibrinzersetzende Pankreasferment allein zur Wirkung käme, wenn es namentlich wirken dürfte bei absolutem Ausschluss aller mikroskopischen und zwar Fäulniss erregenden Organismen.

Da sich dabei nun herausgestellt hat, dass sich 1) bei strenger Einhaltung der letzten Bedingung keine brennbaren Gase entwickeln, sondern nur Kohlensäure; dass 2) aber auch diese Kohlensäureentwickelung durchaus nicht mit der Thätigkeit des Ferments zusammenhängt, sondern vielmehr nur Folge eines Oxydationsprocesses ist, der auch ohne Gegenwart unseres Ferments verläuft; zu dem nur gasförmiger oder absorbirter Sauerstoff eines Theils, und leicht zersetzliche organische Materie anderen Theils von Nöthen ist: so lag es nahe zu vermuthen, dass am Ende doch nur lebendige mikroskopische Organismen, vielleicht pflanzliche, das Auftreten brennbarer Gase veranlassen möchten. Denn wenn immer bei Untersuchungen über Pankreaswirkung die Entwickelung solcher Gase beobachtet ward, so geschah es in Fällen, wo auf den Ausschluss mikroskopischer Organismen entweder nicht die genügende Sorgfalt verwandt oder gar keine Rücksicht genommen war.

Es wurden deshalb noch einige Versuche angestellt, um auch die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen.

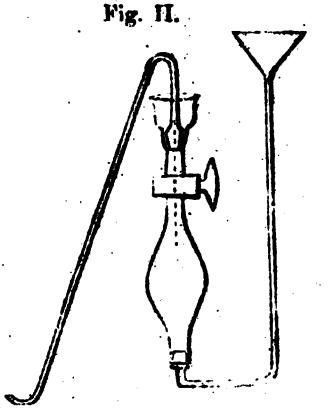
Als Zersetzungsobject diente wiederum Fibrin, als Zersetzungsmittel ein Infus von faulendem Käse. Um letzteres zu gewinnen, wurde faulender Käse mit viel

Digitized by Google

Wasser angerührt und die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen durch ein feines Tuch geseiht. Ehe diese Flüssigkeit aber mit dem Fibrin in Berührung kam, wurde erst noch ein tagelanger Strom von Kohlensäure in einer Waschflasche durch sie hindurchgeleitet, so lange bis eine aufgefangene Probe des entweichenden Gases sich vollständig durch eine Kalikugel absorbiren liess. Die Beschickung des fibrinhaltigen, wie früher vorgerichteten, Kolbens geschah endlich in der Weise, dass der zugeschmolzene Hals des Kolbens zunächst durch einen kurzen dickwandigen Schlauch mit demjenigen Rohre der Waschflasche in Verbindung trat, dessen Ende bis auf den Boden der Flasche reichte, und dass sodann innerhalb des Schlauchs die Spitze des Halses abgebrochen ward. War eine genügende Quantität, circa 100 Ccm., der an Bacterien reichen Flüssigkeit in den Kolben gesaugt, so wurde der Hals des letzteren an einer verjüngten Stelle abgeschmolzen und nun der Kolben während mehrerer Tage bei Bluttemperatur sich selbst überlassen.

2 Kolben wurden in solcher Weise vorgerichtet. Nach Verlauf von 4 Tagen war der grösste Theil des Fibrins zersetzt. Der krümlige Rückstand sah schwarz aus und die Flüssigkeit war schmutzig trüb.

Fig. II.



Da man besorgen musste, dass bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe zum Zwecke der Gasgewinnung das Quecksilber zu sehr durch Schwefelwasserstoff verunreinigt werden würde, so wurden die Kolben unter warmem Wasser geöffnet und das Gas in einem Apparate (Figur II.) aufgefangen, der das Ueberfüllen der Gase in mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhren mit Leichtigkeit gestattet.

Digitized by Google

Versuch VIII.

Das aufgefangene übelriechende Gas bestand zum grössten Theile aus Kohlensäure. Deren Messung durfte begreiflicher Weise unterbleiben.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Angewandtes, von CO_2 befreites Gas (feucht)	40,10	12,2	0,2743	10,12
Nach Hinzufügung von Luft (feucht)	209,94	13,1	0,4411	86,12
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	201,91	12,6	0,4321	81,30
Nach Trocknung mit Kali	198,12	13,4	0,4295	81,12
Nach Hinzufügung v. Wasserstoff (trocken)	285.07	13,0	0,5141	139,90
Nach Verpuffung (trocken)	221,97	14,0	0,4586	96,83

Resultat:

Stickstoff	68,27 %
Sauerstoff	0,00 „
Wasserstoff	31,73 „
	100,00 %

Versuch IX.

Auch hier bestand der grösste Theil des Gases aus Kohlensäure.

	Beob. Vol.	Temper.	Druck.	Reduc. Vol.
Angewandtes, von CO_2 befreites Gas (feucht)	87,38	15,0	0,3330	26,53
Nach Hinzufügung von Luft (feucht)	239,84	15,0	0,4846	107,29
Nach Verpuffung (feucht)	176,58	15,8	0,4220	68,22
Nach Trocknung mit Kali	173,19	19,3	0,4227	68,37
Nach Zusatz von Wasserstoffgas (trocken)	257,81	18,0	0,5066	122,53
Nach Verpuffung (trocken)	241,07	17,9	0,4886	110,89

Resultat:

Stickstoff	1,77 %
Wasserstoff	98,23 „
	100,00 %

Man sieht nun zwar aus diesen beiden Versuchen, dass bei Gegenwart von Bacterien allerdings Wasserstoffgas entwickelt werden kann; aber dieselben Versuche sagen noch nicht aus, ob dieses Wasserstoffgas von den Eiweisssubstanzen herrührt, auf dessen Kosten zum Theil die Bacterien sich nähren, oder ob von dem Fette, das im Käse so reichlich enthalten ist. — Hierüber müssen erst noch weitere Versuche entscheiden.

Digitized by Google

Praktische Beobachtungen über die Wirkung der Salicylsäure;

von

Dr. W. Wagner, prakt. Arzt in Friedberg i. W.

Die zuerst von Prof. Kolbe in Leipzig in grösseren Mengen dargestellte, und zu medicinischen Zwecken empfohlene Salicylsäure wurde von mir, soweit dies in der relativ kurzen Zeit möglich war, sowohl äusserlich, als innerlich vielfach, und theilweise mit gutem Erfolge angewendet.

Bei ihrer nahen Verwandtschaft mit der Carbolsäure versuchte ich dieselbe vor Allem in denselben Fällen, in denen seither die Carbolsäure angewendet wurde, resp. indicirt erschien. Ich ging dabei besonders von dem Gedanken aus, dass es von unendlichem Vortheile sei, wenn die Salicylsäure die Carbolsäure in jeder Beziehung ersetze, denn schon allein der üble Geruch der Carbolsäure, sowie der ihr verwandten Desinfectionsmittel, hindert sehr häufig ihre Anwendung. Vielfach waren wir auch in der bisherigen Anwendung der Carbolsäure durch ihre stark hervortretende örtliche Aetzwirkung gehemmt, und blieb dadurch der innere Gebrauch des Mittels auf so kleine Dosen beschränkt, dass genügende Allgemeinwirkungen damit oft nicht erzielt werden konnten. Ausserordentlich viel mehr versprechend aber musste die Anwendung eines Ersatzmittels scheinen, das sich örtlich so wenig reizend verhielt, wie die Salicylsäure.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, versuchte ich diese in folgenden Fällen.

Aeusserlich[1]). In mehreren Fällen von oberfläch-

[1]) Geh. Rath Prof. Thiersch ist eben in Begriff, seine seit längerer Zeit gesammelten Erfahrungen über Verwendung der Salicylsäure zur Behandlung schwerer Wunden zu veröffentlichen. Derselbe hält die Zukunft der Salicylsäure als chirurgisches Antiseptikum für gesichert. (D. Red.)

Digitized by Google

lichen Quetschwunden und frischen Verbrennungen. Ich streute eine dünne Schicht gepulverter Salicylsäure auf die frischen Wunden (auf die Brandwunden nach Eröffnung der Blasen), und legte sodann einen Watteverband auf. Einige Male drang Wundsecret durch die Verbände durch, doch war dasselbe geruchlos. Es wurde dann noch eine Watteschicht, die mit Salicylsäure bestreut war, darüber gelegt. Meist schon nach acht Tagen konnte der Verband entfernt werden, und es fand sich eine vollständige Heilung der Wunde vor. Wenn auch dem Watteverband, als solchem, in diesen Fällen eine grosse Wirkung nicht abgesprochen werden soll, so ist jedenfalls die Bedeutung der Salicylsäure als Desinfectionsmittel immerhin wesentlich in Bezug auf die Dauer der Heilung in die Wagschale gefallen.

In mehreren Fällen von atonischen Fussgeschwüren verordnete ich die Salicylsäure in Salbenform (1,0—15,0 Fett). Diese Anwendungsform liess mich in Stich. Es wurde dann später bei Bereitung der Salben die Salicylsäure erst in Alkohol gelöst. (Rp. Acid. salicyl. 1,5 Solve in Spirit. vini 3,0. Ax. porci 15,0 Morgens u. Abends aufzustreichen), und sah ich alsdann bei diesen atonischen Geschwüren dieselbe Granulationsbildung wie nach Anwendung der Carbolsäure. Die oben erwähnte Salbe brachte auch bei den nässenden Gesichts- und Kopfeczemen überraschend günstige Erfolge, so dass ich glaube, nach meinen Erfahrungen die Salicylsäure als das beste und am schnellsten wirkende Mittel gegen diese so quälenden, ekelhaften und oft hartnäckigen Ausschläge empfehlen zu können.

In einem Falle von Ulcus molle liess mich die Salicylsäure im Stich, d. h. das Geschwür breitete sich trotz deren Anwendung aus und behielt seinen speckigen Grund, worauf ich wieder zum Cuprum sulfur. griff und rasche Heilung erzielte. Ich habe ferner die Salicylsäure als desinficirendes Mund- und Gurgelwasser in vielen Fällen angewendet, und es schien sich die desinficirende Kraft derselben viel rascher und energischer zu bewähren, als bei

Digitized by Google

den besten hierher gehörigen anderen Mitteln, insofern als der foetor ex ore in viel kürzerer Zeit verschwand.

So bei Zahngeschwüren, Anginen mit Abscessbildung, Stomatitis in verschiedenen Formen, und dann vor Allem bei Diphtherie, auf welch letztere ich übrigens noch später zurückkomme.

Bei der innerlichen Verabreichung fällt als besonders bemerkenswerth zumeist auf, dass sie Magen und Darmcanal nicht belästigt, nur fand ich, dass sie im Allgemeinen den Stuhlgang, durch den übrigens wieder eine gewisse Menge unzersetzt fortgeht, etwas retardirt. Schon nach zwei Stunden etwa erscheint sie im Urin, und ist hier sowohl durch den Geruch nach Spiraea Ulmaria, als auch durch Zugiessen einer Eisensalzlösung, wodurch, selbst bei ganz geringen Mengen, eine dunkel-violette Färbung entsteht, nachweisbar. Sie geht also sehr rasch in's Blut über.

Von ihren mehr physiologischen Eigenschaften erschien mir eine etwaige Beeinflussung der Körpertemperatur besonders ermittelnswerth, bis jetzt konnte ich jedoch zu keinem Ergebniss in dieser Hinsicht kommen: Die Zahl meiner Beobachtungen ist noch zu gering, um uns annähernd ein Urtheil zu gestatten.

Meine Versuche über die Wirkung des innerlich dargereichten Präparats bezogen sich nun vor Allem auf zwei Gruppen von Krankheiten, in denen es mir bei seiner raschen desinficirenden Wirkung indicirt erschien.

a. Auf alle Fälle von Erkrankungen des Magens und Darmcanals mit abnormer Gährung ihres Inhalts.

b. Scheint es mir, in Ermangelung besserer Indicationen, vorläufiger Versuche werth: bei allen Infectionskrankheiten, resp. bei allen Erkrankungen, bei denen wir mit mehr oder weniger Grund vermuthen, dass sie durch kleinste Organismen vermittelt werden, und zwar theils als Präservativ, um die Noxe schon bei ihrem ersten Eintritt in den Organismus sofort zu zerstören, theils als curatives Mittel, um die schon im Körper hereits angehäuften feindlichen Agentien zu vernichten, oder ihre Vermehrung

Digitized by Google

zu bekämpfen. Was die erste Gruppe anlangt, so habe ich die Salicylsäure in folgenden Fällen angewandt:

In einem Falle von Carcinom des Pylorus mit heftigem Erbrechen von in Hefegährung übergegangenen Massen. Nachdem vorher Kreosot vergeblich angewendet worden war, gab ich dreimal täglich 0,5 Salicylsäure in Pulver. Schon am zweiten Tage war sowohl der Geruch als der Geschmack des Erbrochenen nicht entfernt mehr von so übler Beschaffenheit als früher. Es waren viel weniger Hefezellen (soweit dies sich überhaupt bestimmen lässt) mikroskopisch nachweisbar.

Der Tod erfolgte schon nach vierzehn Tagen, aber während dieses ganzen Endstadiums waren, unter dem Gebrauche des Mittels, das bisher quälende faulige Aufstossen, der faulige Geschmack im Munde ganz bedeutend geringer, das Erbrechen überhaupt seltener, das Erbrochene oft völlig geruchlos, so dass der Kranke die sehr bedeutende Erleichterung seiner letzten Tage lebhaft rühmte.

Auch in einem Falle von chronischem Magenkatarrh mit fauligem Aufstossen wurde das Mittel in denselben Dosen bis jetzt mit sehr gutem Erfolge angewendet.

Sodann wurde es in zwei Fällen von heftigen Diarrhöen mit starker Zersetzung der Darmcontenta mit sehr guter Wirkung gegeben. Bei einem einjährigen Kinde 0,05, bei einem dreijährigen 0,1 dreistündlich in Pulverform. Ich habe schon früher in solchen Fällen die Carbolsäure (soviel ich weiss, von Klingelhofer zuerst empfohlen) günstig wirken sehen.

Was die zweite Gruppe von Krankheiten betrifft, so war mir bis jetzt nur Gelegenheit gegeben, die Salicylsäure in einer grösseren Anzahl von Diphtheritisfällen anzuwenden, und wie es scheint, mit überraschend günstigem Erfolge.

Im Allgemeinen war die hier bestehende Epidemie keine leichte zu nennen, denn es gingen sehr viele Kinder an Allgemeindiphtherie, sowie an secundärer Kehlkopfdiphtherie zu Grunde.

Digitized by Google

Ich selbst hatte meine Kranken früher vorwiegend localmechanisch behandelt, wie mir dies, besonders nach den schönen Untersuchungen von Letzerich, durchaus indicirt erschien: Entfernung der Belege und nachherige Aetzung, um der Allgemeininfection vorzubeugen, der häufigsten Todesursache bei dieser Krankheit, wenn man von secundärer Kehlkopfdiphtherie und seltneren Complicationen absieht. Ich konnte mich aber dabei keiner sehr günstigen Ergebnisse erfreuen.

Meine hiesigen Collegen wandten zum Theil andere Methoden an, aber im Allgemeinen verloren wir Alle einen ziemlich grossen Procentsatz unserer Kranken.

Gern und mit einer gewissen Zuversicht versuchte ich deshalb die Salicylsäure, als ein Mittel, um die in's Blut, resp. die Organe gelangten Pilze zu tödten, oder ihre Einwanderung in die Gewebe vollkommen zu verhüten. Ich that dies um so lieber, da die mechanische Behandlung, falls sie mit Consequenz durchgeführt wird, für das kranke Individuum, wie für den Arzt eine grausame Tortur ist.

Und es scheint, als ob meine Erwartungen sich glänzend realisirt hätten. Die Anwendungsweise war folgende: Kinder, die noch nicht gurgeln konnten, liess ich Salicylsäure 0,15—0,3 zweistündlich ein Pulver in Wasser oder Wein nehmen, grösseren gab ich gleichzeitig ein Gurgelwasser (Rp. Acid. salicyl. 1,5. Solv. in Spirit. vini 15,0. Aq. destill. 150,0. M. D. S. stündlich zu gurgeln. Setzen sich in diesem Gurgelwasser kleine Krystalle ab, so genügt es, dasselbe leicht zu erwärmen.)

Fünfzehn, und theilweise sehr schwere Fälle habe ich bis jetzt auf diese Weise behandelt und darunter keinen einzigen Verlust zu beklagen gehabt. Besonders war der Verlauf sämmtlicher fünfzehn Fälle, sowohl der leichtesten wie der schwersten, ein überraschend viel kürzerer, als bei allen von mir früher geübten Behandlungsmethoden. Leichtere Fälle verliefen in drei bis fünf Tagen, und selbst sehr schwere Fälle, in denen die Localerscheinungen sowohl als die Allgemeinerscheinungen eine sehr üble Prognose stellen liessen, nahmen bis zum vollständigen

Digitized by Google

Verschwinden aller Local- wie Allgemeinerscheinungen nur etwa acht Tage in Anspruch. Hierunter befanden sich zwei Fälle mit Heiserkeit, bellendem Husten, bei denen also eine Mitbetheiligung des Kehlkopfs vorhanden war, die ohne jede weitere Medication ebenfalls günstig verliefen.

Es blieb sich in Bezug auf den Verlauf vollkommen gleich, ob gegurgelt wurde oder nicht, freilich kommt ja bei dem inneren Gebrauch der Salicylsäure, besonders in der von mir gewählten Pulverform, eine bedeutende Localwirkung in den Rachentheilen in Betracht.

Ich weiss wohl, die Zahl der in dieser Weise behandelten Fälle von Diphtheritis muss eine relativ geringe genannt werden, doch ist dieselbe immerhin auffallend genug, um zu weiteren Versuchen anzuregen: ich für meine Person glaube, dass wir in der Salicylsäure eine bedeutende Bereicherung unserer therapeutischen Hilfsmittel gegen dieses Schreckgespenst aller Familien bekommen haben. —

Als Resumé dieser allerdings nur geringen Summe von Erfahrungen, die ich überhaupt noch nicht veröffentlicht haben würde, wenn ich nicht wünschte, dadurch zu weiteren Versuchen anzuregen, ergiebt sich kurz Folgendes:

1. Die Salicylsäure ersetzt als Desinfectionsmittel beim Verbande frischer Wunden sowohl, als älterer Geschwüre die Carbolsäure vollkommen.

2. Bei venerischen Geschwüren scheint eine desinficirende Wirkung nicht zu genügen, sondern noch eine corrodirende nothwendig zu sein.

3. Bei den nässenden Kopf- und Gesichtseczemen wirkt die Salicylsäure ausserordentlich günstig, vermuthlich, weil sie sehr rasch die Träger des Contagiums zerstört.

4. Bei allen Zersetzungsprocessen der Magen- und Darmcontenta wirkt die Salicylsäure günstiger als jedes andere innerlich gegebene Desinfectionsmittel, da keines derselben in so grossen Dosen vertragen wird.

Digitized by Google

5. Versuchenswerth ist der Gebrauch der Salicylsäure in allen Krankheitsfällen, in denen wir annehmen dürfen, dass dieselben durch kleinste Organismen erregt werden. Hier könnte sie sogar als Prophylacticum in Betracht kommen.

Bei der Diphtheritis scheint sie nicht blos eine grosse Heilkraft zu entfalten, sondern auch den Verlauf der Krankheit wesentlich abzukürzen.[1]) Ich behalte mir vor, falls sich meine Erfahrungen über diesen Gegenstand noch erweitert haben, nochmals darauf zurückzukommen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.

I.

Ueber den Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure im Wasser;

von

Hermann Kaemmerer.

In der Zeitschrift für analytische Chemie 12, 377[2]) habe ich über den sicheren Nachweis von salpetriger Säure

---

[1]) Als ich vor wenigen Wochen die aus meinen chemischen Beobachtungen über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure geschöpfte Ueberzeugung aussprach (s. S. 20), dass diese Verbindung, in passender Form innerlich gegeben, ein vorzügliches Heilmittel besonders für contagiöse Blutkrankheiten sein müsse, erwartete ich nicht, dass diese Hoffnung so schnell in Erfüllung gehen würde, wie sie durch obige „praktische Beobachtungen" von Hr. Dr. W. Wagner für Diphtheritis realisirt worden ist.

Ich zweifle nicht, dass auch bei Scharlach, Masern, Pocken etc. die Salicylsäure nach innerlichem Gebrauch sich als Heilmittel bewährt. H. K.

[2]) Auch in meiner kurzen Anleitung zu chemischen Wasseruntersuchungen im deutschen Medicinalkalender von Dr. Martius.

Digitized by Google

bei Wasseruntersuchungen eine Notiz veröffentlicht, welche darauf hinzuweisen bezweckte, dass man nur die durch Essigsäure, nicht aber die durch Schwefelsäure und Jodkaliumstärke in einem natürlichen Wasser entstehende Bläuung als durch salpetrige Säure verursacht ansehen dürfe, da durch Zersetzung vorhandener Nitrate durch die Schwefelsäure freie Salpetersäure entstehen und diese durch im Wasser enthaltene organische Stoffe zu salpetriger Säure reducirt, und auf diese Weise in manchen Fällen scheinbar salpetrige Säure gefunden werden könne, wo ursprünglich keine vorhanden war. Ich führte die von mir gemachte Beobachtung an, dass häufig Brunnenwässer mit Essigsäure und Jodkaliumstärke keine Spur einer Bläuung zeigten, während nach Zusatz von Schwefelsäure eine solche nach wenigen Minuten sehr schwach eintrat und in kurzer Zeit sehr intensiv wurde. Ich erklärte dies Verhalten mit der Annahme, dass solche Wässer keine salpetrige Säure präformirt enthielten, wohl aber grosse Mengen Salpetersäure und kräftig reducirend wirkender organischer Stoffe, die frei gewordene Salpetersäure durch die letzteren erst zu salpetriger Säure reducirt werde, und empfahl deshalb bei Wasseruntersuchungen zuerst zur Prüfung auf salpetrige Säure Essigsäure und Jodkaliumstärke zuzusetzen, und falls dadurch keine Bläuung hervorgerufen werde, den weiteren Zusatz nur einiger Tropfen Schwefelsäure. Trete hierauf nach kurzer Zeit eine rasch zunehmende Bläuung ein, so beweise diese das gleichzeitige Vorhandensein von Nitraten und leicht zersetzbaren, also unzulässigen organischen Stoffen. Schliesslich soll durch Zusatz von Zinkstaub aus der eintretenden Intensität der Bläuung ein Schluss auf die Menge der vorhandenen Nitrate gezogen werden.

Meine Angaben riefen nun verschiedene Einwände hervor, deren Beleuchtung vorliegende Mittheilung bezweckt.

Zunächst hat R. Fresenius in demselben Hefte seiner Zeitschrift, die meine Notiz enthielt, über denselben Gegenstand eine Mittheilung veröffentlicht. Auf meinen An-

Digitized by Google

gaben fussend, findet Fresenius zur Entbindung der salpetrigen Säure ebenfalls nur Essigsäure geeignet, allein meine directe Prüfungsweise von zu geringer Empfindlichkeit; er empfiehlt deshalb nach dem Zusatz der Essigsäure zu destilliren, und das Destillat über Jodkaliumstärke, die mit Schwefelsäure versetzt ist, aufzufangen, da sich auf diese Art weit geringere Mengen von salpetriger Säure als nach der von mir befolgten erkennen lassen.

Später veröffentlichte F. Fischer (Dingler's polyt. Journal **112**, 405) eine Reihe von Versuchen, durch welche meine Erkennungsweise der salpetrigen Säure sich als „unbrauchbar" erwiesen haben soll, da sie zu wenig empfindlich sei. Dagegen empfiehlt Fischer das Verfahren von Fresenius „als das zuverlässigste und auch empfindlichste aller bisher bekannten".

Der Vorschlag von Fresenius drängt zunächst die Frage auf, ob die grössere Empfindlichkeit, welche er der Reaction durch die Destillation gab, nicht durch andere sehr gewichtige Fehlerquellen erkauft sei. Es sind deren mehrere möglich:

1) es könnte beim Erwärmen durch Reduction von Nitraten durch vorhandene organische Stoffe salpetrige Säure entstehen, und deshalb nach dem Fresenius'schen Verfahren salpetrige Säure auch da gefunden werden, wo solche nicht präexistirte;

2) könnte vorhandene salpetrige Säure durch Essigsäure entbunden, aber während des Erwärmens weiter durch organische Stoffe zu Stickoxyd, Stickstoff oder Ammoniak reducirt, und somit möglicherweise übersehen werden, wo sie wirklich vorhanden, ja wo sie in relativ reichlichen Mengen vorhanden ist.

Fresenius hat diese Bedenken nicht aufgeworfen und keinerlei Prüfung unterzogen. Auch Fischer entgingen dieselben, und fanden bei dessen „Belegversuchen" keine Berücksichtigung.

Ich hatte diesen Fragen schon seit längerer Zeit bei Ausführung der nach Hunderten zählenden Wasserunter-

Digitized by Google

suchungen, welche ich hier im Auftrage der städtischen Behörden ausführte, Aufmerksamkeit geschenkt, weil es mir oft aufgefallen, und theilweise auch von früheren Beobachtern schon constatirt war, dass die ursprünglich vorhandene salpetrige Säure in hochgradig durch faulige organische Stoffe verunreinigten Wässern schon bei eintägigem Stehen in der verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich verschwinden, und der Gehalt an Salpetersäure beträchtlich abnehmen kann. Ferner hatte ich häufig in den durch Einkochen in der Retorte oder Eindampfen in der Schale bei 100° hergestellten Rückständen auffallend grosse Mengen salpetriger Säure durch Uebergiessen mit Essigsäure und Auftreten der charakteristischen braunen Dämpfe nachweisen können, während sich diese Säure in den ursprünglichen Wässern weder mit Essigsäure und Jodkaliumstärke, noch mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärke durch sofort eintretende Bläuung entdecken liess.

Durch die Angaben von Fresenius wurde ich veranlasst, meine Beobachtungen zu präcisiren, und es ist mir gelungen, dieselben an sechs Brunnenwässern, welche ich neben anderen im Laufe der letzten Monate zufällig untersuchte, in entscheidender Weise wiederholen zu können. Diese Wässer liessen zum Theil schon durch ihre grünliche Färbung einen hohen Gehalt an organischen Stoffen erkennen, und es wurde mir von einigen derselben mitgetheilt, dass Fleisch sich darin roth koche. Sie gaben direct geprüft mit Essigsäure und Jodkaliumstärke auch nach 15 Minuten keine Spur einer Färbung, wohl aber die intensivste Bläuung nach Zusatz von Schwefelsäure und Zinkstaub. Von jedem derselben wurden je 0,5 Liter im offenen Becherglase kochend auf 100 Cc. eingeengt, der erhaltene Rückstand mit destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum von 500 Cc. gebracht, und abermals mit Essigsäure und Jodkaliumstärke geprüft. 4 Proben gaben nun sofort eine starke Bläuung, zwei derselben eine violette Färbung. Die festen Abdampfrücksände von zweiten dieser Wässer entwickelten

Digitized by Google

mit Essigsäure braunrothe Dämpfe, die Jodkaliumstärkepapier auf das Intensivste färbten, und schon durch ihre Farbe und Geruch leicht zu erkennen waren.

Es folgt aus diesen Versuchen mit vollkommener Gewissheit, dass in mit Salpetersäure und organischen Stoffen zugleich verunreinigten Wässern (wohl weitaus der häufigst vorkommende Fall!) salpetrige Säure erst durch Kochen entstehen und deshalb die von Fresenius angegebene Methode zum Nachweis der salpetrigen Säure bei Wasseruntersuchungen starke Täuschungen veranlassen kann, mithin als zu diesem Zwecke ungeeignet bezeichnet werden muss.

Da nach diesen Beobachtungen schon die Methode von Fresenius unbrauchbar erschien, hielt ich es zunächst nicht für geboten, sie in Bezug auf die weiteren von mir als möglich bezeichneten Fehler zu prüfen.

Es steht uns somit zur Prüfung auf salpetrige Säure in Wässern nur die eine sichere Reaction zu Gebote, welche ich empfohlen habe. Ueber die Empfindlichkeit derselben hat mein Assistent, Herr Gramp, eine Reihe Versuche ausgeführt, deren Resultate keineswegs so ungünstig ausfielen, wie es Fischer's Versuche und dessen Urtheile erwarten liessen.

Es gaben mit Essigsäure versetzt eine Lösung von

	Grm. $KaNO_2$ im Liter.	Grm. HNO_2 im Liter.	
1.	0,05	0,02765	sogleich eine schwarzblaue Färbung.
2.	0,01	0,00553	„ „ kornblaue „
3.	0,005	0,002765	„ „ stark violette „
4.	0,001	0,000553	„ „ schwach violette „

Dieselben Resultate wurden auch mit Brunnenwässern verschiedener Art erhalten, die an sich keine Reaction mit Jodkalium und Essigsäure gaben, nachdem sie mit entsprechenden Mengen einer Lösung von Kaliumnitrat von bekanntem Gehalte versetzt waren.

Damit ist die Grenze der Reaction keineswegs erreicht,

Digitized by Google

denn nach längerem Stehen treten auch bei grösserer Verdünnung noch Violettfärbung und Bläuung ein, doch halte ich alle Reactionen mit Jodkaliumstärke, die nicht sofort eintreten, für höchst unsicher, weil schon sehr schwache Säuren das Jodkalium zersetzen, und die frei werdende Jodwasserstoffsäure nicht allein sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch durch das Licht Zersetzung erleidet; weshalb Resultate, die bei Abschluss der Luft erhalten sind, keineswegs als absolut sichere angesehen werden dürfen. Noch weit mehr gilt dies für Versuche mit Anwendung von Schwefelsäure, weil auch die Schwefelsäure bekanntlich noch in sehr grosser Verdünnung (1:4000. Bunsen) zersetzend auf die Jodwasserstoffsäure einwirkt.

Die Grenze der Reaction tritt wahrscheinlich bei dem Grade der Verdünnung der salpetrigen Säure ein, bei der diese in Stickoxyd und Salpetersäure zerfällt. Die Salpetersäure wird gewöhnlich durch die im Wasser enthaltenen Carbonate sofort wieder gebunden. Wenn es gelänge, einen Körper aufzufinden, auf den die salpetrige Säure im Entstehungsmomente und bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, ehe sie durch das vorhandene Wasser wieder in die zwei auf Jodkalium wirkungslosen Verbindungen zerfällt, und der dann seinerseits Jod aus dem Jodkalium ausscheiden würde, so wäre eine Verschärfung der Reaction möglich. Ich habe von dieser Betrachtung ausgehend, eine Reihe von Versuchen angestellt, und einen solchen Körper in dem bromsauren Natrium gefunden. Setzt man zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium zuerst etwas Natriumbromat, Jodkaliumstärke und dann Essigsäure, so kann man die salpetrige Säure in doppelt so grosser Verdünnung noch durch sofort eintretende violette Färbung erkennen, als in Lösungen ohne Zusatz von Natriumbromat. Die Violettfärbung tritt bei Anwendung des Natriumbromatos noch augenblicklich auf Zusatz von Essigsäure ein, wenn eine Lösung nur 0,5 Milligrm. $KaNO_2$ oder 0,0002765 Grm. HNO_2 im Liter enthält.

Die Reaction beruht offenbar darauf, dass bromsaures

Digitized by Google

Natrium oder Bromsäure durch HNO_2 leichter reducirt als KaJ zersetzt wird. Das freiwerdende Brom wirkt dann seinerseits auf das Jodkalium, und bewirkt dadurch die Entstehung der Jodstärke. Auch bei dieser Reaction kann nur eine sofort eintretende Bläuung oder Violettfärbung als sicher durch salpetrige Säure verursacht gelten, denn nach 15—20 Minuten tritt auch zwischen Natriumbromat (resp. Bromsäure) und Jodkalium allein bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung ein, die sich durch Violettfärbung kund giebt.

Fresenius bemerkt in der citirten Mittheilung ferner, der Umstand, „dass Kaemmerer öfters Wasser fand, in welchem beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure Bläuung entstand, während sie beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Essigsäure keine Reaction gaben," lasse sich einfach auch daraus erklären, dass die Reaction bei Zusatz von Schwefelsäure viel empfindlicher ist, als bei Zusatz von Essigsäure.

Darauf lässt sich erwiedern, dass die vermeintliche Verschärfung der Reaction durch Schwefelsäure sich auch durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodwasserstoffsäure oder die leichtere Zersetzbarkeit der letzteren durch Luft oder Licht bei Gegenwart von Schwefelsäure erklären liesse. Bei Wasseruntersuchungen treten zu diesen noch andere Momente. Nicht allein die Salpetersäure der Nitrate wird gleichzeitig mit der Salzsäure aus den Chloriden frei, auch die durch Zersetzung der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure entstandene Säure bleibt frei und wirksam auf die Jodwasserstoffsäure, während sie bei Anwendung von Essigsäure gebunden wird. Der letztere Umstand genügte schon, um die verschärfende Wirkung der Schwefelsäure in reinen Nitritlösungen zu erklären. Unzweifelhaft wird die freie Salpetersäure durch viele organische Stoffe, wie sie sich in schlechten Trinkwässern finden, noch leichter reducirt als die gebundene, und Carius[1]) hat sogar neuerdings nach-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 174, 14.

Digitized by Google

gewiesen, dass selbst die gewöhnliche Stärke, d. h. der aus ihr dargestellte Kleister diese Eigenschaft zuweilen in beträchtlichem Grade besitzt. Es erhält dadurch meine Erklärung der Schwefelsäurewirkung starke Stützen, und wird die Möglichkeit der von mir supponirten Reaction, Reducirbarkeit der Salpetersäure durch organische Stoffe schon durch die Beobachtung von Carius über jeden Zweifel gestellt.

Dieser überaus leichten Reducirbarkeit der Salpetersäure hat man überhaupt bisher viel zu geringe Beachtung geschenkt; sie spielt bei Wasseruntersuchungen eine grosse Rolle, und ihre Nichtbeachtung ist eine der Hauptursachen der so verschiedenartigen Beurtheilungen einiger Wasseruntersuchungsmethoden. Dahin gehört in erster Linie die quantitative Bestimmungsmethode der Salpetersäure durch Indigolösung, die gerade dann immer unbrauchbare Resultate liefert, wenn diese am interessantesten wären, nämlich in hochgradig durch organische Stoffe verunreinigten Wässern, denn diese enthalten meist Stoffe, welche die Salpetersäure noch leichter reduciren, als der Indigo. Es sind dies wahrscheinlich die in solchen Wässern in grosser Menge vorkommenden mikroskopischen Organismen und deren nächsten Zersetzungsprodukte, und diese vereiteln trotz aller „Recepte" zur Ausführung der Bestimmung und trotz aller „Beleganalysen" die Erzielung brauchbarer Resultate.[1])

Ebenso ungünstig wirkt die leichte Reducirbarkeit der Salpetersäure bei den Versuchen, die Menge der organischen Stoffe im Wasser durch Kaliumpermanganat ermitteln zu wollen. Es können dabei eine Reihe von Complikationen eintreten, von denen ich hier nur einer erwähnen will. Während des Erwärmens kann gleichzeitig mit der Permangansäure auch die gebundene oder durch Schwefelsäurezusatz frei gewordene Salpetersäure mit den organischen Stoffen in Reaction treten. Wird nun beispielsweise ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt, und

[1]) Vergl. auch Bemmelen, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 186.

Digitized by Google

durch Permangansäure dieses Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt, so erfordert die Oxydation nur halb so viel Sauerstoff von der Permangansäure, als die Salpetersäure bei ihrer Reduction verloren hat. Einige andere Fehlerquellen dieser Methode sind schon oben bei der Besprechung der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe angedeutet. Eine Versuchsreihe mit 40 verschiedenen Brunnenwässern lieferte mir zahlreiche Beweise für die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit grösserer Mengen von Nitraten und vielen organischen Stoffen, mag man die Reaction in saurer oder alkalischer Lösnng ausführen.

Was nun die Prüfung der Wässer auf Salpetersäure betrifft, so habe ich dafür Schwefelsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die geeignetsten Reagentien empfohlen. Der Zinkstaub bewirkt fast augenblicklich die Reduction des grössten Theiles der Salpetersäure, so dass die Intensität der sogleich eintretenden Bläuung ein brauchbares Maass für die Schätzung der Salpetersäuremengen abgiebt. Es war interessant, die Empfindlichkeit auch dieser Reaction kennen zu lernen. Herr Gramp hat darüber eine Reihe Versuche angestellt, deren Resultate hier folgen:

	Menge des $KaNO_3$ im Liter.	Menge der HNO_3	
1.	0,01 Grm.	0,006237 Grm.	Sogleich violette Färbung, im Ventilkolben nach 15 Minuten starke Bläuung.
2.	0,001 „	0,0006237 „	Sogleich schwache Violettfärbung, nach 15M. schwache Bläuung. Dieselbe wurde bei Anwendung von HCl statt H_2SO_4 stets intensiver.
3.	0,0005 „	0,0003119 „	Nach 10 M. (Ventilkolben) violette Färbung; nach 30 M. schwache Bläuung.

Digitized by Google

Versuche mit einer Lösung freier Salpetersäure statt des $KaNO_3$ gaben mit diesen völlig übereinstimmende Resultate, während bei Anwendung von Zinkgranalien oder Zinkspähnen statt des Zinkstaubes die Reaction eine weit geringere Empfindlichkeit besitzt.[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf aufmerksam machen, dass bei Prüfung der Empfindlichkeit der Jodreactionen es nicht gleichgültig erscheint, welche Stärkesorte man anwendet, und wie man die Stärkelösung bereitet.[2])

Wenn man nur die sofort eintretende Färbung als sicher von Salpetersäure herrührend ansieht, so kann man demnach noch nahezu ein Zweimillionstel Salpetersäure mit voller Sicherheit entdecken, eine für die Zwecke gewöhnlicher Wasseruntersuchungen wohl hinlängliche Genauigkeit. Da ausserdem diese Reaction eine grosse Scala der Nüancen bietet und dadurch die beiläufige Schätzung des Grades der Verunreinigung mit Nitraten ermöglicht, während dies bei den übrigen Methoden, besonders der ausserordentlich empfindlichen Brucinreaction, nicht in dem Maasse der Fall ist, so empfehlen sich Schwefelsäure oder Salzsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die weitaus zweckmässigsten Reagentien zum Zwecke der qualitativen Wasseruntersuchung.

II.

Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser;

von

Friedrich Gramp.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist stets eine lästige und zeitraubende Operation gewesen, da

---

[1]) Vergl. Carius l. c.

[2]) Vergl. Nägeli. Ann. Chem. Pharm. **173**, 218.

Digitized by Google

sich keine ihrer Verbindungen zum Wägen der Säure eignet. Es muss daher diese zum Zwecke der Wägung in eine andere Stickstoffverbindung übergeführt oder indirect bestimmt werden. Von den vielen hierzu vorgeschlagenen Methoden hat wohl die der Ueberführung in Ammoniak wegen der Leichtigkeit und Genauigkeit, mit der sich dieses volumetrisch bestimmen lässt, die allgemeinste Anwendung gefunden, wie die vielen Vorschläge zur Ausführung der Reaction beweisen, welche seit ihrer Begründung durch Schulze[1]) auftauchten. Schulze empfahl zuerst platinirtes Zink, dann als geeigneter Aluminium oder Natriumamalgam, scheint aber schliesslich besonders zu quantitativen Bestimmungen die Zinkfeile entschieden vorgezogen zu haben. Doch sind Beleganalysen von Schulze niemals veröffentlicht worden, und es blieb deshalb fraglich, ob wirklich Zinkfeile einen Vorzug vor Aluminium und Natriumamalgam verdiene.

Weiterhin empfahl Wolf[2]), statt des von Schulze angewandten platinirten Zinkes, Zink- und Eisenblech in alkalischer Lösung zu benutzen; nach 3—5 Stunden soll dadurch die Salpetersäure von 0,1 Grm. $KaNO_3$ in Ammoniak übergeführt werden können. Harcourt[3]) empfiehlt Zink und Eisen in Form von Feile anzuwenden, und zwar auf 0,5 Grm. $KaNO_3$ die ansehnlichen Mengen von 50 Grm. Zink und 25 Grm. Eisen; es soll die Ueberführung der HNO_3 in NH_3 dadurch in 1—2 Stunden vollendet sein. Siewert[4]) giebt eine Vorschrift, nach der zu gleichem Zwecke auf 1 Grm. $KaNO_3$ 4 Grm. Eisen- und 8—10 Grm. Zink, 15 Grm. Kalihydrat und 100 Grm. Weingeist erfordert werden, und die Reaction nach 2—3 Stunden beendet sein soll.

Krocker und Dietrich[5]) wenden Zink und verdünnte Schwefelsäure an; die Ueberführung der Salpeter-

[1]) Chem. Centralblatt 1861, S. 657 und Zeitschr. anal. Chem. 1, 87.
[2]) Dies. Journ. 89, 93.
[3]) Zeitschr. anal. Chem. 2, 14.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 125, 293.
[5]) Zeitschr. anal. Chem. 3, 64.

Digitized by Google

säure in Ammoniak nach ihrer Methode soll nur eine Stunde währen.

Bunsen[1]) benutzt zu gleichem Zwecke eine Spirale von Zink- und Eisenstreifen in alkalischer Lösung; er lässt zunächst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destillirt unter wiederholtem Zusatz von Wasser ab.

Demnach wurde von der grösseren Mehrheit der Chemiker, welche sich mit dieser Methode beschäftigten, die Reaction in alkalischen Medien ausgeführt. Mit Recht kann man gegen den Vorschlag von Krocker und Dietrich trotz ihrer gut stimmenden Beleganalysen einwenden, es könne die Verflüchtigung der stets als Zwischenstufe im Verlaufe der Reaction sowohl in saurer, wie nach meinen Versuchen auch in alkalischer Lösung auftretenden salpetrigen Säure aus der mit Schwefelsäure sauer gehaltenen Flüssigkeit eine Quelle von Verlusten werden, die sich je nach der Temperatur, bei der sich die Reaction vollzieht, bedeutender oder geringer würden gestalten müssen. Wenn dieses Bedenken nicht schon a priori die Anwendung dieser Methode als für exacte Versuche bedenklich erscheinen liesse, so wäre es die doppelte Zeiterforderniss bei ihrer praktischen Ausführung, da sie in zwei getrennte Operationen zerfällt, die der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak und in die nicht viel weniger Zeit erfordernde des Auskochens des Ammoniaks nach Zusatz von Kalihydrat und Auffangen desselben.

Die Methoden, welche die Ueberführung in alkalischen Flüssigkeiten bewirken, vereinigen beide Theile der Operation, sind aber darum nicht minder zeitraubend und häufig nicht zuverlässig. Wahrscheinlich wirken bei Wasseruntersuchungen etc. andere Substanzen, die neben den Nitraten vorhanden sind, störend ein.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kaemmerer unterwarf ich einige der oben erwähnten Methoden einer vergleichenden Prüfung; es versprachen mir die Anwen-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **10**, 415 und Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser, 42.

Digitized by Google

dung des Natriumamalgams, wegen der eleganten Ausführung und die des Zinkstaubes als eines höchst energisch reducirend wirkenden Körpers besonders lohnende Resultate, und habe ich deshalb mit diesen beiden Substanzen zunächst eine Reihe qualitativer Versuche in derselben Weise ausgeführt, wie sie zu quantitativen Zwecken üblich sind. Es wurden stets zwei Kölbchen mit rundem Boden mit gleichen Mengen einer Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalte mit gleichen Mengen Wassers verdünnt beschickt, und in das eine derselben eine passende Menge Zinkstaub, in das andere Natriumamalgam gegeben, ganz gelinde erwärmt, und von 15 zu 15 Minuten mit kleinen Pipetten Proben aus beiden Kölbchen genommen, und diese auf HNO_3, HNO_2 und NH_3 geprüft. Durch diese Versuche ward unzweifelhaft erwiesen, dass Natriumamalgam in weit kürzerer Zeit als Zinkstaub das Verschwinden der Salpetersäure und ihrer Reductionsprodukte bewirkt, und die Zeitersparniss bei Anwendung von Natriumamalgam etwa die Hälfte bis zum Zweifachen betrage, dass aber Zinkstaub immer noch weit rascher wirke, als Zinkfeile allein, und Zink- und Eisenfeile zusammen. Bei Anwendung von 0,1 Grm. $KaNO_3$, 60 Grm. H_2O und 40 Grm. Natriumamalgam war nach Verlauf von 1 Stunde in 10 Fällen keine Salpetersäure mehr nachweisbar, während in einem Falle 75 Minuten hierzu nothwendig waren. Es zeigte sich übrigens bei einer zweiten Versuchsreihe, dass die Gegenwart von Kalihydrat den Prozess wesentlich fördert, und besonders das Auskochen des Ammoniaks erleichtert, so dass, wenn man den oben angegebenen Mengen noch 5 Grm. KaOH zufügte, die Reduction stets sicher in einer Stunde beendet war. Weiterhin wurden die Nitrate von Natrium, Ammonium, Calcium und Magnesium, deren Vorkommen in Ackererden und Bodenwässern eine specielle Prüfung erheischte, in gleicher Verdünnung (0,1 Grm. in 60 Grm. H_2O) derselben Behandlung mit gleich günstigen Resultaten unterworfen. Es musste nun noch ermittelt werden, ob bei diesen Versuchen aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt, oder ob

Digitized by Google

gleichzeitig andere gasförmige Reductionsprodukte derselben wie Stickstoff und Stickoxydul entstehen, die P. de Wilde[1]) im Gegensatze zu Schulze als die einzigen bezeichnete, welche in verdünnten und concentrirten Lösungen salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze bei Anwendung von Natriumamalgam entstehen. Die mitzutheilenden quantitativen Versuche bestätigen diese nicht fasslichen Angaben keineswegs; sie gaben vielmehr die gesammte Stickstoffmenge der Salpetersäure in Form von Ammoniak in den theoretischen Forderungen so nahe kommenden Werthen, dass ich diese Art der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak nicht nur als die rascheste, sondern auch als die genaueste bezeichnen darf.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, hatte die Einrichtung, wie sie in Mohr's Titrirbuch, 4. Auflage, S. 105 abgebildet ist. Nur wurden stets statt einer zwei Absorptionsröhren mit je 10—15 Cc. einer titrirten Schwefelsäure von 0,008812 Grm. H_2SO_4 in 1 Cc. zum Auffangen des Ammoniaks vorgelegt, und die frei gebliebene Säure durch eine titrirte Ammoniaklösung von 0,00278 Grm. NH_3 in 1 Cc. zurücktitrirt.

I. Versuche mit $KaNO_3$ allein. Zeitdauer 1 Stunde.

	Grm. $KaNO_3$	Angewandte Schwefelsäuremenge.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
1.	0,1542	30 Cc.	23,9 Cc.	0,02527	61,17	61,39
2.	0,1708	30 „	22,7 „	0,02864	61,19	61,39

II. Versuche mit $KaNO_3$ und 0,1 Grm. $CaCl_2$. Zeitdauer 1 Stunde.

	Grm. $KaNO_3$	Angewandte Schwefelsäuremenge.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
3.	0,1176	30 Cc.	25,9 Cc.	0,01973	61,34	61,39
4.	0,1260	30 „	25,4 „	0,02112	61,16	61,39

[1]) Jahresber. für 1863, S. 673.

Digitized by Google

III. Versuche mit $KaNO_3$ und 0,1 Grm. $MgCl_2$. Zeitdauer 1 Stunde.

	Grm. $KaNO_3$	Angewandte Schwefelsäure-menge.	Verbrauchte Ammoniak-lösung.	Gefund. NH_3 in Grm.	Gefund. NO_3 in Proc.	Berechnet NO_3 in Proc.
5.	0,0960	30 Cc.	27,2 Cc.	0,01612	61,25	61,39

Ich halte diese Belege im Zusammenhange mit den Ergebnissen der qualitativen Versuche für genügend, um die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode zur Bestimmung der Salpetersäure in allen gewöhnlich vorkommenden Fällen zu erweisen. Es schien nicht geboten, eigene Versuche darüber auszuführen, ob auch aller Stickstoff der salpetrigen Säure auf gleiche Weise in Ammoniak übergeführt werde, da ich diese Säure als stetig auftretendes intermediäres Produkt der Einwirkung des Natriumamalgams auf Salpetersäure (siehe oben) nachgewiesen habe.

Als Vorzüge der Anwendung des Natriumamalgams vor den anderen hierzu empfohlenen Mitteln sind zu bezeichnen der für Titriranalysen hohe Grad von Genauigkeit und die grössere Schnelligkeit der Ausführung, die wenig Mühe und Aufsicht erfordert, da sich die ganze Reaction bei sehr mässiger Temperatur vollzieht, und nur gegen das Ende die Flüssigkeit während etwa 10—15 Minuten zum Kochen gebracht werden muss.

III.

Ueber die quantitative Analyse des Zinnobers;

von

Friedrich Gramp.

Behufs technischer Zwecke sollte ich eine Reihe Zinnobersorten analysiren, und machte deshalb vor Beginn der Versuchsreihe einige Proben, um zu ermitteln, welche Bestimmungsart des Schwefels in diesem Falle die zweckmässigste sei. Ich wurde aber durch die sämmtlichen bis-

Digitized by Google

her üblichen Methoden nicht befriedigt, und habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Prof. Kaemmerer versucht, den Schwefel durch Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre nach der Methode von Carius in Schwefelsäure überzuführen und als Baryumsulfat zu bestimmen.

Während Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht bei 150° den Zinnober nur unvollständig oxydirt, gelingt die vollständige Oxydation sehr leicht durch 2stündiges Erhitzen mit Säure von 1,4 specifischem Gewicht auf 120°, und es konnte nach dem Abdampfen der Salpetersäure zunächst die Schwefelsäure mit Baryumchlorid unter Zusatz von Salzsäure gefällt, aus dem Filtrate das Baryum durch Schwefelsäure entfernt, und schliesslich noch das Quecksilber mittelst phosphoriger Säure als Quecksilberchlorür gefällt und gewogen werden.

Geringe Beimengungen von Gyps, Schwerspath, Kieselsäure bleiben von der Salpetersäure ganz oder theilweise ungelöst, und konnten zunächst entdeckt und durch Filtration getrennt resp. bestimmt werden. Die Ausführung der ganzen Analyse auf diese Weise ist weniger zeitraubend, als die nach anderen Methoden, und die Resultate sehr genau, wie die nachstehenden Zahlen zeigen:

1. 0,3390 Grm. Zinnober gaben:	
0,3398 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 13,74 Proc. S	Die Theorie verlangt:
0,3422 „ Hg_2Cl_2 „ 85,72 „ Hg	
2. 0,2903 Grm. Zinnober gaben:	13,79 Proc. S
0,2909 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 13,76 Proc. S	86,21 „ Hg
0,2928 „ Hg_2Cl_2 „ 85,67 „ Hg	

Digitized by Google

IV.

Ueber den Chromgehalt des Smirgels und des Bolus;

von

Hermann Kaemmerer.

Im Anschlusse an die interessante Abhandlung von Genth „Ueber Korund“ (dies Journ. 9, 49), worin chromführender Syenit als steter Begleiter des Korunds bezeichnet wird, dürfte die Notiz nicht ohne Interesse sein, dass in fünf im Handel vorkommenden Proben von Smirgel, welche in meinem Laboratorium durch Herrn M. Krebs untersucht wurden, sich kleine bis grössere Mengen Chrom ohne Schwierigkeit nachweisen liessen.

Darunter war auch eine Sorte Naxos-Smirgel, dem beim Verkaufe das Resultat einer Analyse von Dr. Werner in Breslau gedruckt beigegeben wird. Diese Sorte zeigte den grössten Chromgehalt; 1 Grm. mit $KaNaCO_3$ und $KaNO_3$ geschmolzen, gab eine intensiv gelbe Schmelze, und diese einen dicken Niederschlag von $PbCrO_4$; nichtsdestoweniger geschieht in der gutstimmenden Analyse dieses Chromgehaltes keinerlei Erwähnung, und es scheint das Chrom im Smirgel bisher völlig übersehen worden zu sein.

Gleicherweise habe ich auch die hier verkäuflichen Bolussorten auf Chrom untersucht und jede derselben chromhaltig gefunden.

Doch zeigte sich der Chromgehalt derselben geringer, als bei den Smirgeln, und sank in den meisten Proben auf eine noch leicht direct nachweisbare Spur herunter.

Dieser, wenn auch nur geringe Chromgehalt dürfte für die Feststellung der genetischen Beziehungen der beiden Mineralien nicht ohne Bedeutung sein.

Digitized by Google

Notiz über das Verhalten des Halb-Schwefelkupfers gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd;

von

R. Schneider.

Der Verfasser ist bei seinen neueren Arbeiten über Schwefelsalze auf die Frage nach dem Verhalten der Sulfurete des Kupfers gegen eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geführt worden.

Was zunächst das Einfach-Schwefelkupfer betrifft, so scheint nach einer in Gmelin's Handbuch[1]) enthaltenen Angabe kein Zweifel darüber zu bestehen, dass dies Sulfuret sich mit salpetersaurem Silberoxyd einfach in Schwefelsilber und salpetersaures Kupferoxyd umsetzt nach der Gleichung

$$CuS + Ag_2N_2O_6 = CuN_2O_6 + Ag_2S.$$

Ueber das Verhalten dagegen, welches Halb-Schwefelkupfer gegen Silbernitrat zeigt, hat Verfasser nirgends eine Angabe finden können. Zwar liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die beiden Verbindungen im Sinne der Zeichen

$$Cu_2S + (Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag$$

auf einander wirken würden; doch bedurfte diese Annahme des experimentellen Beweises. Verfasser glaubt diesen durch die folgenden Versuche geführt zu haben.

0,200 Grm. eines sehr reinen, zum feinsten Pulver zerriebenen Kupferglanzes wurden in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit einer titrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (0,010 Grm. Ag. im CC) versetzt und durch anhaltendes Umschütteln des Flascheninhaltes die Einwirkung unterstützt. Sobald in einem kleinen Pröbchen der durch ruhiges Stehen geklärten Flüssigkeit — (dasselbe wurde auf eine Glasplatte dicht

[1]) Bd. III, S. 394.

Digitized by Google

neben einem Tröpfchen Salzsäure so aufgetupft, dass beide Flüssigkeiten sich bei der Ausbreitung alsbald berührten) — kein Silber mehr nachgewiesen werden konnte, wurde von Neuem Silberlösung zugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die geklärte Flüssigkeit auch nach längerer Zeit noch eine schwache Reaction auf Silber zeigte. Dies war der Fall, nachdem zusammen 54,5 CC Silberlösung zugefügt waren. Nach der Zersetzungsgleichung

$$Cu_2S + 2(Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag$$

hätten 54,32 CC. Silberlösung der angegebenen Stärke verbraucht werden sollen.

Die Lösung zeigte nach beendigter Reaction eine hellblaue Farbe; sie enthielt, abgesehen von dem geringen Ueberschuss an salpetersaurem Silberoxyd, nur salpetersaures Kupferoxyd; von Schwefelsäure war sie völlig frei. Der Bodensatz war ein dichtes, weissgraues, krystallinisch körniges Pulver, in dem sich hellere, schmutzig weisse von dunkeln schwarzgrauen Theilchen deutlich unterscheiden liessen.

Dies Pulver wurde nach dem vollständigen Auswaschen im noch feuchten Zustande mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 übergossen und einige Zeit damit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen: ein Theil — und zwar nur metallisches Silber — löste sich dabei unter Entwickelung von Stickstoffoxyd; ungelöst blieb ein gleichmässiges schwarzes Pulver, welches das Verhalten des Schwefelsilbers zeigte.

a. Die erhaltene salpetersaure Lösung gab, durch Salzsäure gefällt, 0,360 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,270 Grm. Silber.

b. Der schwarze, in Salpetersäure unlösliche Rückstand, der übrigens völlig kupferfrei war, hinterliess nach dem Rösten an der Luft und nach anhaltendem starken Glühen 0,272 Grm. Silber, dem nur eine Spur Eisenoxyd (von einem geringen Eisengehalte des Kupferglanzes herrührend) beigemengt war.

Der bei der Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds

Digitized by Google

auf Halb-Schwefelkupfer bleibende Rückstand ist demnach ein Gemenge von metallischem Silber und Schwefelsilber, und zwar beträgt die in dem entstandenen Schwefelsilber enthaltene Silbermenge nahezu ebensoviel wie die im metallischen Zustande abgeschiedene.

Dies Verhältniss entspricht, wie man bemerken wird, genau den Voraussetzungen der Gleichung

$$Cu_2S + 2(Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag.$$

Diese erweist sich demnach als ein für die fragliche Reaction in jeder Beziehung zutreffender Ausdruck.

Berlin, im Mai 1874.

Ueber neue Schwefelsalze;

von

R. Schneider.[1])

(Aus Pogg. Ann. **153**, 588.)

Natriumthalliumsulfür- und Thalliumsulfid und Siebensechstel-Schwefelthallium.

In einer früheren Abhandlung[2]) habe ich ein schön krystallisirendes Schwefelsalz des Thalliums beschrieben, das nach der Formel

$$K_2S_1Tl_2S_3$$

zusammengesetzt ist. Dasselbe wird mit Leichtigkeit erhalten, wenn man einen Theil Thalliumsulfat mit 6 Theilen kohlensaurem Kali und 6 Theilen Schwefel bei Rothglühhitze zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt.

Am Ende jener Abhandlung habe ich Folgendes gesagt:

---

[1]) Schluss. Vergl. **10**, 55 ff.

[2]) Pogg. Ann. **139**, 661; dies Journ. [2] **2**, 168.

Digitized by Google

„Ganz anders als gegen ein schmelzendes Gemenge von Pottasche und Schwefel verhält sich das Thalliumsulfat gegen ein solches von Soda und Schwefel. Die Schmelze erscheint in diesem Falle nach dem Erkalten fast ganz homogen und amorph; dieselbe giebt auf Wasserzusatz ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das aber höchst unbeständig ist und sich in Berührung mit Luft und grösseren Mengen von Wasser schnell tiefbraun färbt. Der ausgewaschene braune Rückstand, der an der Luft keine weitere Veränderung erleidet, scheint nur Thallium und Schwefel und zwar im Verhältniss von 4:5 Atomen zu enthalten."

Ich bin jetzt in der Lage, diese vorläufige Mittheilung durch die nachstehenden Angaben vervollständigen zu können.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von einem Theil Thalliumsulfat, 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel über der Gebläselampe zusammen und erhält man die Masse 8 bis 10 Minuten bei heller Rothgluth in gleichmässigem Fluss, so resultirt eine Schmelze, die nach dem Erkalten rothbraun und ganz homogen erscheint. Dieselbe zeigt bei der Behandlung mit Wasser ein sehr eigenthümliches Verhalten. Sie überkleidet sich nämlich, sobald Wasser hinzukommt, sofort mit einer dünnen Schicht von einem hellgelben, undeutlich krystallinischen Pulver, die sich, wenn sie durch Reiben mit dem Glasstab entfernt wird, sofort erneuert. Bei fortgesetzter Behandlung der Schmelze mit Wasser erhält man ausser diesem gelben Pulver, das sich allmählich in ein Haufwerk voluminöser Flocken verwandelt, eine dunkelgelbe Lösung, die neben Natriumpolysulfuret viel schwefelsaures Natron, aber kein Thallium enthält.

Das eben erwähnte gelbe Pulver besitzt indess nur einen sehr geringen Grad von Beständigkeit. Selbst beim Verweilen unter Wasser nimmt es bald eine dunkelgelbe, dann eine hellbraune, allmählich eine dunkelbraune Farbe an; noch schneller tritt diese Farbenveränderung ein, wenn

Digitized by Google

es, mit Wasser durchfeuchtet, dem freien Luftzutritt ausgesetzt ist.

Wäscht man den Rückstand, wenn seine Farbe sich nicht mehr verändert, so lange mit Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit sich von Schwefelnatrium völlig frei zeigt, so hinterbleibt ein glanzloses dunkelbraunes Pulver, das unter dem Mikroskop durchaus homogen und völlig amorph erscheint. Dasselbe enthält als wesentliche Bestandtheile nur Thallium und Schwefel; von Natrium ist es völlig frei. Nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, giebt es nur eine Spur Schwefel an diesen ab.

Die Ausbeute pflegt für 10 Theile schwefelsaures Thalliumoxydul, die man angewendet hatte, etwa 9,5 Theile an trockner brauner Substanz zu betragen.

Die mit dieser angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

1) 0,200 Grm. (unter Kohlensäure scharf getrocknet) gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,231 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,126 Grm. (derselben Bereitung) durch verdünnte Schwefelsäure und einige Tropfen Salpetersäure zersetzt, gaben 0,172 Grm. Jodthallium.

3) 0,280 Grm. (mit Schwefelkohlenstoff behandelt und im Strom von trockner Kohlensäure bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt) gaben 0,384 Grm. Jodthallium.

4) 0,230 Grm. (ebenso behandelt wie bei 3) gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter und Kali 0,260 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen stimmen zwar annähernd zu der früher von mir vermutheten Formel Tl_4S_5, befinden sich aber noch weit besser mit der Formel Tl_6S_7 in Einklang, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Berechnet.	Gefunden.				Berechnet
		I.	II.	III.	IV.	nach Tl_4S_5
$Tl_6 = 1224$	84,53 Proc.	—	84,13	84,50	—	83,60
$S_7 = 224$	15,47 „	15,79	—	—	15,52	16,40

Digitized by Google

Hiernach dürfte die Richtigkeit der Formel Tl_6S_7 als erwiesen zu betrachten und die fragliche Verbindung demgemäss als Siebensechstel-Schwefelthallium zu bezeichnen sein.

Was die Bildung derselben betrifft, so halte ich die folgende Deutung nicht nur für zulässig, sondern für diejenige, die am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich glaube mit einigem Recht voraussetzen zu dürfen, dass in der nach dem obigen Verfahren bereiteten trocknen Schmelze ursprünglich ein Schwefelsalz enthalten ist von der Formel

$$Na_2S,\ Tl_2S_3 + Tl_2S,\ Tl_2S_3,$$

d. h. also: Natriumthalliumsulfür-Thalliumsulfid.

Wenn bei Aufstellung dieser Formel die Annahme gemacht ist, dass in der fraglichen Verbindung, obschon dieselbe sich innerhalb einer sehr schwefelreichen Schmelze bildete, neben Thalliumsulfid die niedrigste Schwefelungsstufe des Thalliums (Tl_2S) enthalten sei, so könnte dies auf den ersten Blick gewagt und befremdlich erscheinen; doch wird diese Annahme von zahlreichen Analogien getragen.

Es zeigen nämlich nicht wenige der in früheren Abhandlungen beschriebenen, auf ganz ähnliche Weise wie das hier in Rede stehende, bereiteten Sulfosalze, z. B. die folgenden:

$$\left.\begin{matrix} K_2S,\ Ni_2S \\ K_2S,\ Pd_2S \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NiS_2 \\ PdS_2 \end{matrix}$$

$$K_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS \Big\}\ PtS_2$$

ein Verhalten, welches kaum einen Zweifel darüber lässt, dass dieselben neben dem schwefelreicheren Sulfid (der Sulfosäure) eine niedrigere Schwefelungsstufe desselben Metalles als wesentlichen Bestandtheil enthalten.

Eine weitere Stütze findet die Annahme des Thalliumsulfürs in dem Umstande, dass die in diesen Abhandlungen

Digitized by Google

besprochenen Sulfosalze ausnahmslos Einfach-Schwefelkalium (oder Einfach-Schwefelnatrium) enthalten, obschon ihre Krystallisation innerhalb eines Mediums erfolgte, das Kalium- oder Natrium-Polysulfuret in grossem Ueberschuss enthielt.

Allem Anschein nach nimmt nun die Verbindung

$$Na_2S, Tl_2S_3 + Tl_2S, Tl_2S_3$$

beim Zusammentreffen mit Wasser sofort solches auf, sich in ein wasserhaltiges, undeutlich krystallinisches Sulfosalz verwandelnd. Als solches bin ich geneigt, jenes gelbe Pulver anzusprechen, das sich bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser alsbald ausscheidet und das sich nach kurzer Berührung mit dem Wasser in ein Haufwerk voluminöser Flocken von durchaus hydratischem Habitus verwandelt.

Die Erscheinungen, um die es sich hier handelt, erinnern lebhaft an diejenigen, die bei der Bildung des unter No. 4 der zweiten Abhandlung[1]) beschriebenen wasserhaltigen Schwefelnatrium-Schwefeleisens von der Formel

$$\left.\begin{matrix}Na_2S\\FeS\end{matrix}\right\rangle FeS_2 + 4H_2O$$

beobachtet werden, und sie dürfen daher wohl auch mit Recht im Sinne dieser interpretirt werden.

Leider hat sich bei der grossen Unbeständigkeit des in Rede stehenden Sulfosalzes weder der Wassergehalt noch die sonstige Zusammensetzung desselben auf dem Wege des direkten Versuches ermitteln lassen. Dasselbe ist in der That von nur sehr ephemerer Existenz: einige Zeit mit Wasser in Berührung, verliert es (unter Braunfärbung) ziemlich schnell das Schwefelnatrium, am schnellsten dann, wenn zugleich die atmosphärische Luft Zutritt hat, offenbar weil in diesem Falle durch partielle Oxy-

[1]) Dies. Journ. **108**, 26.

Digitized by Google

dation des Schwefelnatriums die Zersetzung des Sulfosalzes wesentlich unterstützt und beschleunigt wird.

Die Leichtigkeit, mit der diese Abgabe des Schwefelnatriums erfolgt, erinnert an das Verhalten der Verbindungen des Schwefelkaliums mit Schwefelquecksilber

$$K_2S, HgS + 5H_2O \text{ und}$$
$$K_2S, 2HgS,$$

die von Brunner[1]) und von mir[2]) untersucht worden sind, nur dass diese bei der Berührung mit Wasser sofort die ganze Menge des Schwefelkaliums abgeben.

Sind endlich die letzten Spuren von Schwefelnatrium ausgezogen, was übrigens erst nach länger fortgesetztem Auswaschen der Fall zu sein pflegt, so hinterbleibt ein Rest, dessen Zusammensetzung durch die Formel Tl_2S, $2Tl_2S_3$ oder — in empirischer Form — durch die Zeichen Tl_6S_7 ausgedrückt ist.

Das Siebensechstel-Schwefelthallium lässt sich also — nach seiner Bildung zu urtheilen — auch als eine Verbindung von 1 Mol. Thalliumsulfür mit 2 Mol. Thalliumsulfid betrachten. — Es verdient an dieser Stelle daran erinnert zu werden, dass nach den Beobachtungen von Carstanjen[3]) beim Fällen des sogenannten Thalliumsesquichlorides durch Schwefelammonium oder beim Zusammenschmelzen von Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 Aequivalent Schwefel leicht schmelzbare, zu grossen grauschwarzen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen erstarrende Massen erhalten werden, die beide Schwefelungsstufen des Thalliums in variablen Verhältnissen enthalten. Verbindungen dieser Art von constanter, durch eine einfache Formel ausdrückbarer Zusammensetzung scheint Carstanjen indess nicht beobachtet zu haben.

---

[1]) Pogg. Ann. **15**, 596.
[2]) Pogg. Ann. **127**, 488.
[3]) Dies Journ. **102**, 76.

Digitized by Google

Das Siebensechstel-Schwefelthallium bildet ein dunkelbraunes, amorphes, glanzloses Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig ist. Bei Luftabschluss erhitzt, schmilzt es anfangs, ohne Schwefel zu verlieren und erstarrt beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen erfährt es einen Verlust an Schwefel. Ganz ebenso verhält es sich, wenn es im Wasserstoffstrome stark erhitzt wird: es entweicht Schwefel und nur Spuren von Schwefelwasserstoff; zugleich beschlägt die obere Wand der Röhre mit einem dünnen schwarzbraunen Anflug.

Der Verlust an Schwefel, den das Präparat hierbei erleidet, beträgt nahezu $^4/_7$ vom Gesammtgehalte; der Reductionsrückstand, der sich bei weiterem Erhitzen im Wasserstoffstrome nicht mehr verändert, besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Thalliumsulfürs (Tl_2S).

0,200 Grm. Siebensechstel-Schwefelthallium, so lange im Wasserstoffstrome erhitzt, als noch Schwefel entwich, hinterliessen 0,182 Grm. Rückstand. Nach der Zersetzungsgleichung

$$Tl_6S_7 - S_4 = 3\,Tl_2S$$

hätte das Gewicht des Rückstandes 0,1823 Grm. betragen sollen.

Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Salzsäure, selbst concentrirte, wirkt nur träge ein, weil das entstehende Chlorthallium einen Theil der Substanz einhüllt und dadurch die weitere Zersetzung verlangsamt.

Während beim Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen mit Pottasche (oder Soda) und Schwefel in der Regel Sulfosalze entstehen, kommt nur ausnahmsweise der Fall vor, dass sich das gelöste Schwefelmetall beim Erhalten der Schmelze als solches und dann gewöhnlich im

Digitized by Google

krystallisirten Zustande wieder ausscheidet. So verhält es sich z. B., wie in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt worden ist, mit Schwefelcadmium, wenn es in einem schmelzenden Gemenge von Pottasche und Schwefel gelöst wird, — eben so mit Schwefelzink, vorausgesetzt, dass Pottasche und Schwefel nicht in zu grossem Ueberschuss angewendet werden.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das Schwefelblei, — ja es ist dasselbe von allen Schwefelmetallen, die ich untersucht habe, das einzige, das beim Zusammenschmelzen mit Schwefel und Alkalicarbonaten unter keinen Umständen Sulfosalze bildet: wie man auch bei der Bereitung der Schmelze die Verhältnisse wählen mag, gleichviel ob man dabei Pottasche oder Soda anwendet, — es krystallisirt beim Erkalten der Schmelze stets Schwefelblei als solches heraus.

Da dasselbe, auf diese Weise erhalten, einige Eigenthümlichkeiten zeigt, so soll hier etwas näher darauf eingegangen werden.

Krystallisirtes Schwefelblei.

Behufs der Darstellung dieses Präparates verfährt man am besten folgendermaassen: Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Theil trocknem (durch Schwefelwasserstoff gefälltem) Schwefelblei, 6 Theilen reiner trockner Pottasche und 6 Theilen Schwefel in einem etwas geräumigen, bedeckten Porzellantiegel über der Gebläselampe so lange, bis die Masse bei heller Rothgluth in gleichmässigen Fluss gekommen ist, was bei einer Tiegelbeschickung von 25 bis 30 Grm. des Gemenges schon nach 5 bis 10 Minuten der Fall zu sein pflegt. Die erkaltete Schmelze wird darauf bis zur Erschöpfung mit Wasser behandelt, wobei das Schwefelblei als ein bläulichgraues,

[1]) Pogg. Ann. 149, 381. — Dies Journ. [2] 8, 38.

Digitized by Google

vollkommen gleichmässiges Krystallpulver ungelöst hinterbleibt.

Bei der Analyse des so bereiteten und bei 100° getrockneten Präparates wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,271 Grm., durch heisse Salzsäure zersetzt, gaben beim Glühen des aus der stark verdünnten Lösung gefällten oxalsauren Bleioxyds 0,252 Grm. Bleioxyd. Die vom oxalsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit zeigte sich von Kali völlig frei.

2) 0,121 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, gaben 0,120 Grm. schwefelsauren Baryt.

Auch wenn man Schwefelblei anstatt mit Pottasche mit Soda und Schwefel in den oben angegebenen Verhältnissen zusammenschmilzt, erhält man Krystalle von derselben Zusammensetzung; doch pflegen dieselben etwas kleiner auszufallen, als bei Anwendung von Pottasche.

3) 0,280 Grm. eines so bereiteten Präparates, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, gaben 0,278 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,259 Grm. Bleioxyd.

Diese analytischen Data befinden sich mit der Formel des Schwefelbleies in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden		
			I.	II.	III.
Pb = 207,5	86,64	Proc.	86,35	—	85,90
S = 32,0	13,36	„	—	13,6	13,63
239,5	100,00				

Die Eigenschaften des nach diesem Verfahren bereiteten Schwefelbleies sind folgende:

Blaugraues Krystallpulver, unter dem Mikroskop bei mässiger Vergrösserung sich als ein vollkommen gleichmässiges Aggregat glänzender, dünnsäulenförmiger Krystalle darstellend, die — wie bei stärkerer Vergrösserung erkannt wird — durch Aneinanderreihung kleiner regulärer Octaëder entstanden sind.

Digitized by Google

Das specifische Gewicht dieses Krystallpulvers wurde im Mittel aus mehreren Versuchen zu 6,77 gefunden; dasselbe ist also erheblich geringer als das des Bleiglanzes, das bekanntlich 7,3 bis 7,6 beträgt.

Das sonstige Verhalten der künstlichen Verbindung stimmt mit dem des natürlichen Schwefelbleies vollkommen überein. Sie wird von heisser Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorblei leicht und vollständig zersetzt. Auch Salpetersäure wirkt in der Wärme kräftig zersetzend darauf ein unter Abscheidung von Schwefel und schwefelsaurem Bleioxyd. — Bei heftigem Glühen im Wasserstoffstrome wird die Verbindung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zwar langsam, aber vollständig zu metallischem Blei reducirt.

Der Verfasser hat die Sulfosalze, von denen in diesen Abhandlungen die Rede war, in der Reihenfolge beschrieben, in der sie gerade bearbeitet wurden, ohne auf Aehnlichkeit und Zusammengehörigkeit der einzelnen Rücksicht zu nehmen; es erscheint daher geboten, dieselben jetzt in übersichtlicher Anordnung zusammenzustellen. Lässt man dabei als Eintheilungsprincip die analoge Zusammensetzung gelten, so können die folgenden sechs Gruppen unterschieden werden.

Erste Gruppe.	Zweite Gruppe.	Dritte Gruppe.
Na_2S, PdS_2	$K_2S, 2HgS$ [1])	$K_2S, 3ZnS$
	$Na_2S, 2MnS$	$Na_2S, 3ZnS$
		$Na_2S, 3CdS.$

---

[1]) Es wird nicht unpassend erscheinen, wenn der Verfasser dies schon vor längerer Zeit von ihm beobachtete und (l. c.) beschriebene Sulfosalz an dieser Stelle in den Kreis der Betrachtung aufnimmt.

Digitized by Google

Vierte Gruppe.

K_2S, Fe_2S_3
Ag_2S, Fe_2S_3
K_2S, Tl_2S_3
K_2S, In_2S_3
Na_2S, In_2S_3
K_2S, Bi_2S_3
Na_2S, Bi_2S_3

Fünfte Gruppe.

$Na_2S, Fe_2S \} FeS_2$
$K_2S, Ni_2S \} NiS_2$
$K_2S, Pd_2S \} PdS_2$
$Ag_2S, Pd_2S \} PdS_2$

Sechste Gruppe.

$K_2S, Cu_2S, Cu_2S, Cu_2S \} Cu_2S_2$
$Na_2S, Na_2S, Cu_2S, Cu_2S \} Cu_2S_2$
$K_2S, PtS, PtS, PtS \} SnS_2$
$Na_2S, PtS, PtS, PtS \} SnS_2$
$K_2S, PtS, PtS, PtS \} PtS_2$
$Na_2S, PtS, PtS, PtS \} PtS_2$
$Na_2S, Na_2S, PtS, PtS \} PtS_2$
$Ag_2S, Ag_2S, PtS, PtS \} PtS_2$
$Tl_2S, Tl_2S, PtS, PtS \} PtS_2$
$CuS, CuS, PtS, PtS \} PtS_2$
$PbS, PbS, PtS, PtS \} PtS_2$
$PtS, PtS, PtS, PtS \} SnS_2$
$PtS, PtS, PtS, PtS \} PtS_2$

Nur die beiden unter 8 und 9 der zweiten Abhandlung[1]) beschriebenen Sulfosalze von eigenthümlicher Constitution haben sich in diese Zusammenstellung nicht einreihen lassen.

Das in der ersten Gruppe alleinstehende Natrium-Sulfopalladat (Na_2S, PdS_2) unterscheidet sich nicht nur hinsichtlich seiner Constitution, sondern auch durch sein Verhalten von den sämmtlichen, hier besprochenen Sulfosalzen: es ist von allen das einzige, das sich selbst in kaltem Wasser und zwar ohne Rückstand auflöst. — Alle

1) Pogg. Ann. 188, 299. — Dies. Journ. 108, 40 u. 43.

Digitized by Google

übrigen sind als solche in Wasser unlöslich, doch geben einige bei der Berührung mit Wasser das Alkalisulfuret mehr oder weniger leicht ab; bei der Verbindung K_2S, $2HgS$ erfolgt diese Abgabe mit der grössten Schnelligkeit, langsamer bei den Verbindungen Na_2S, $2MnS$; Na_2S, $3ZnS$ und Na_2S, $3CdS$.

Wie gegen Wasser, so verhalten sich diese Sulfosalze auch gegen den atmosphärischen Sauerstoff sehr verschieden, ja selbst die Glieder einer und derselben Gruppe zeigen in dieser Beziehung häufig die grössten Verschiedenheiten. Im Allgemeinen stehen die Schwefelnatrium-haltigen den Schwefelkalium-haltigen Salzen an Beständigkeit erheblich nach.

Bezüglich des Verhaltens der einzelnen Salze gegen die atmosphärische Luft verweise ich auf das früher darüber Mitgetheilte. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass einige, die ich früher — gestützt auf die Beobachtung von mehreren Wochen — als luftbeständig bezeichnet habe, so namentlich die folgenden

$$K_2S,\ Fe_2S_3$$
$$K_2S,\ Tl_2S_3$$
$$K_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S \} Cu_2S_2$$
$$Na_2S,\ Na_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S \} Cu_2S_2$$

sich nach längerer (zweijähriger) Aufbewahrung in nicht ganz luftdicht verschlossenen Gefässen etwas verändert zeigen: die Kryställchen sind oberflächlich erblindet und geben bei der Behandlung mit Wasser einen alkalisch reagirenden Auszug, der unterschwefligsaures neben etwas kohlensaurem Alkali enthält.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich nun als wesentliches Resultat dies: dass die meisten schweren Metallsulfurete — und zwar nicht nur solche,

Digitized by Google

welche, wie Zweifach-Schwefelzinn, Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefelpalladium[1]) den Charakter wahrer Sulfosäuren an sich tragen, sondern auch viele von denen, die man als positive Schwefelmetalle oder als Sulfobasen anzusprechen gewohnt ist — sich in einem schmelzenden Gemenge von Pottasche (oder Soda) und Schwefel in der Rothglühhitze in erheblicher Menge auflösen und entweder als solche — (der seltenere Fall) — oder verbunden mit dem Alkalisulfuret unter der Form von Schwefelsalzen — (der bei Weitem häufigere Fall) — aus der erkaltenden Schmelze herauskrystallisiren.

So verhalten sich namentlich die Sulfurete von Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Indium, Cadmium, Kupfer, Wismuth, Thallium und Blei.

Dabei zeigt sich der bemerkenswerthe Umstand, dass für ein und dasselbe schwere Metall gewöhnlich Sulfosalze von wesentlich verschiedener Constitution erhalten werden, je nachdem die Ausscheidung derselben aus einer Schwefelkalium- oder einer Schwefelnatrium-haltigen Schmelze erfolgt. Zum Beweise dafür möge die folgende paarweise Zusammenstellung dienen:

bei Kupfer: $\left\{\begin{array}{l} K_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S \} Cu_2S_2 \\ Na_2S,\ Na_2S,\ Cu_2S,\ Cu_2S \} Cu_2S_2 \end{array}\right.$

bei Palladium: $\left\{\begin{array}{l} K_2S,\ Pd_2S \} PdS_2 \\ Na_2S,\ PdS_2 \end{array}\right.$

bei Platin: $\left\{\begin{array}{l} K_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS \} PtS_2 \\ Na_2S,\ Na_2S,\ PtS,\ PtS \} PtS_2 \end{array}\right.$

---

[1]) Das Zweifach-Schwefelpalladium, das bisher ganz unbekannt war, verhält sich in der That, wie in No. 21 der fünften Abhandlung (Pogg. Ann. **141**, 519) gezeigt worden ist, nach Art einer wahren Sulfosäure und ahmt daher in dieser Beziehung das Verhalten des Zweifach-Schwefelplatins treu nach.

Digitized by Google

Nur bei Wismuth und Zink entstehen in beiden Fällen Salze von analoger Constitution, nämlich diese:

$$\begin{matrix} K_2S,\ Bi_2S_3 \\ Na_2S,\ Bi_2S_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} K_2S,\ 3ZnS \\ Na_2S,\ 3ZnS. \end{matrix}$$

Aus der Löslichkeit der oben genannten, gewöhnlich als Sulfobasen fungirenden Sulfurete in schmelzendem Schwefelkalium (oder Schwefelnatrium) uud aus der Neigung derselben, in die Form von Schwefelsalzen einzutreten, erklären sich nun ungezwungen manche Erscheinungen, deren Deutung bisher eine gewisse Unsicherheit und Schwierigkeit in sich schloss. Dass z. B. bei der Reinigung des rohen Antimons durch Zusammenschmelzen desselben mit Schwefelantimon und Soda nicht nur Arsenik, sondern auch die gewöhnlich vorhandenen kleineren Mengen von Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleisen entfernt werden, kann nicht mehr befremden: sie gehen entweder als solche (Schwefelblei) oder unter der Form von Sulfosalzen in die alkalische Schmelze über. — Bei der Reinigung des rohen Wismuths durch Zusammenschmelzen desselben mit Soda und Schwefel dürften ähnliche Verhältnisse obwalten.

Vielleicht erscheint selbst die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass bei manchen der im Grossen ausgeführten metallurgischen Processe die Beseitigung kleiner Mengen fremder Metalle auf die Bildung von Sulfosalzen zurückzuführen sei, insofern in den schmelzenden Massen der Beschickung nicht selten Gelegenheit geboten sein dürfte zur Entstehung von Alkalisulfureten, die ihrerseits kleinere Mengen schwerer Metallsulfurete aufzulösen vermögen.

Weiter aber ergiebt sich daraus, dass zahlreiche Sulfurete, die gewöhnlich die Rolle von Sulfobasen spielen, unter Umständen nachweislich als schwache Sulfosäuren zu fungiren im Stande sind, die Nothwendigkeit, den Begriff „Sulfosalz“ etwas anders und zwar weiter zu fassen, als bisher gewöhnlich geschehen ist. Anstatt die Sulfo-

Digitized by Google

salze Verbindungen von Sulfobasen und Sulfosäuren zu nennen, wird man sie richtiger und treffender bezeichnen können als

> Verbindungen zweier (oder mehrerer) Sulfurete, deren Radicale nicht die gleiche Werthigkeit besitzen.

Nehmen mehr als zwei Sulfurete an der Bildung eines Sulfosalzes Theil, so ist es nicht nothwendig, dass alle darin enthaltenen Radicale von verschiedener Werthigkeit sind, — sie können alle bis auf eins gleichwerthig sein.

Zur Unterscheidung von den wahren Sulfosalzen werden die Verbindungen zweier Sulfurete, deren Radicale hinsichtlich ihrer Werthigkeit keine Differenz zeigen, passend als Doppelsulfurete bezeichnet, z. B. Marmatit = FeS, 3ZnS oder Eisennickelkies = 2FeS, NiS, ebenso die von Berzelius unter den Schwefelsalzen aufgeführten Verbindungen $2Bi_2S_3$, $3As_2S_3$ und $2Fe_2S_3$, $3As_2S_3$.

Auch für die Verbindungen zweier Schwefelungsstufen eines und desselben Metalles möchte sich die Bezeichnung Doppelsulfurete empfehlen, um so mehr als diese Verbindungen schon in ihrem äussern Habitus weit mehr den Charakter von Schwefelmetallen als von Schwefelsalzen an sich tragen.

Berlin, im August 1874.

Digitized by Google

Ueber die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone;

von

Prof. **Richard Maly** in Innsbruck.[1])

I. Die chemische Zusammensetzung der Peptone.

Im Thier- wie im Pflanzenkörper sind Anfangs- und Endproducte mit einer gewissen Sorgfalt studirt worden. Weit mangelhafter bekannt sind die intermediären Processe, die sich dort absteigend, hier aufbauend abspielen, und es wird kaum ein Physiologe oder Chemiker leugnen, dass z. B. schon die nächsten, also allerersten Schicksale, welche die Eiweisskörper oder die löslichen Kohlehydrate im Thiere erleiden, für die jetzige Wissenschaft nur Lücken sind.

Ich hatte den Wunsch, die Kenntniss vom nächsten Verhalten der Eiweisskörper, welche im Magen den Process der sog. Pepsinverdauung durchgemacht haben, zu fördern, also vor allem zu erfahren, was die Peptone für Substanzen seien in Bezug auf ihre Muttersubstanzen, die Eiweisskörper, und dann ferner, was diese Peptone für eine Rolle spielen, ob nämlich das Eiweiss, welches zu Pepton wird, als Eiweiss für den Körper verloren ist und seinem Zerfalle entgegeneilt, oder ob es physiologisch noch gleichwerthig mit Eiweiss ist und also noch gewebeernährend und gewebebildend wirken kann.

Behufs des ersten Theils dieser Arbeit war es demnach vor allem nöthig, thunlich reines Pepton herzustellen, so rein, dass der Einwurf, es sei ein Gemenge, nicht mehr statthaft ist, und dasselbe in seiner Zusammensetzung mit der originalen Eiweisssubstanz zu vergleichen. Es ist begreiflich, dass es sich dabei nicht darum handeln konnte,

[1]) Aus E. Pflüger's Archiv f. Physiologie. Bd. 9. Vom Verfasser in gekürzter Form mitgetheilt.

Digitized by Google

Formeln, auch nur empirische, für das Pepton zu gewinnen, sondern einzig darum, an der procentischen Zusammensetzung von reinem Eiweiss (Fibrin etc.), verglichen mit der, mittelst neuer Mittel dargestellten reinen Peptons zu entnehmen, ob letzteres durch prononcirten N- oder C-Gehalt etc. als ein Spaltungsproduct anzusehen ist, oder ob die Zusammensetzung beider Körper so wenig verschieden ist, dass man nur Differenzen hat, die innerhalb jener der einzelnen Eiweisskörper überhaupt fallen, oder ob endlich die Zusammensetzung völlig gleich ist und man es also mit isomeren Körpern zu thun hat.

Es soll daher zunächst die Rede sein, wie diese beiden reinen Substanzen, die Eiweissmuttersubstanz und das entsprechende Pepton, dargestellt worden sind. Als erstere wurde Fibrin vom Ochsen gewählt. Die vorhandenen Fibrinanalysen sind alle ziemlich alt und, was übler ist, sie differiren ungemein stark. Die kleinste Zahl für Kohlenstoff z. B. bei Verdeil mit 50,88 pCt. unterscheidet sich von der höchsten Kohlenstoffziffer bei Scherer mit 54,45 pCt. um mehr als $3^1/_2$ pCt.

Ich habe es daher nicht für überflüssig halten können, reines Fibrin — solches, das mir auch als Ausgangspunkt für die Peptongewinnung dienen sollte — noch einmal mit aller Vorsicht zu analysiren. Das Fibrin wurde aus frischem, in reinen Laboratoriumsgefässen aufgefangenem Ochsenblute ausgeschlagen, unter fliessendem Wasser bis zur völligen Weisse geknetet und zur Wasserentziehung in öfter gewechselten Alkohol gelegt. Nachdem es möglichst entwässert war, wurde es in einem passenden Extractionsapparate[1]) tagelang mit Aether behandelt. Dadurch wurde es, ohne seine gewöhnliche Gestalt einzubüssen, spröde, so dass man es zwischen den Fingern brechen und zerdrücken konnte, war kreideweiss und etwa aussehend wie Papiermaché. War es nach dem Heraus-

[1]) Derselbe ist von mir beschrieben und abgebildet in der vierten Abhandlung über die Gallenfarbstoffe; Sitzungsber. d. Wiener Akad. Band 70. 3. Abth. Juliheft 1874.

Digitized by Google

nehmen aus dem Alkohol stark abgepresst worden, so sah es wohl auch hornartig aus. Man muss diese Extraction mit Aether lange fortsetzen, da viel fettige Substanzen in den Aether übergehen. Ich habe diese letzteren nicht untersucht, sie sind aber der Menge nach so bedeutend, dass man gar nicht an eine Analyse denken kann, so lange sie dabei sind. Das blosse Digeriren oder Waschen mit Aether reicht lange nicht aus, der Extractionsapparat kann dabei nicht umgangen werden. Ich habe in dieser Art grosse Mengen von Fibrin dargestellt, da es nicht blos zur Analyse, sondern auch zur Darstellung der Peptone dienen sollte.

Die anhaltende Behandlung mit Aether hat auf die charakteristischen Eigenschaften des Fibrins keinen Einfluss.

Das Material zu den folgenden Fibrinanalysen, von denen einige mein früherer Assistent Dr. med. Jul. Donath ausgeführt hat, stammte von drei Darstellungen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden mit chromsaurem Blei, Kupfer und übergeleitetem Sauerstoff im Platinschiffchen gemacht, die Stickstoffbestimmungen nach Dumas mit der Modification, dass vorher noch 12 Stunden lang Kohlensäure durch die Röhre geleitet wurde. Die Präparate waren bei circa 110° getrocknet; die Asche wurde im Schiffchen zurückgewogen.

Auf aschefreie Substanz in pCt.

Fibrin I	a.	52,54	6,95	—	0,7
	b.	—	—	17,08	—
	c.	—	—	17,20	—
Fibrin II	a.	52,05	6,50	—	1,04
	b.	—	—	17,36	—
Fibrin III	a.	52,98	7,05	—	1,00
	b.	52,51	6,96	—	0,85
	c.	—	—	17,70	—
Mittel		52,51	6,98[1])	17,34	0,9

In diesen Analysen war der Aschegehalt gering, etwa halb so gross wie in den älteren Fibrinanalysen. Nach Abzug der Asche erhält man Zahlen, die zu den von Dumas und Verdeil[2]) in Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vorzüglich stimmen, während der Stickstoff bei mir etwas höher erscheint, was ich auf die andauernde Aetherextraction

[1]) Mit Ausschluss von II.

[2]) Ann. ch. Phys. 6, 437.

Digitized by Google

schreiben möchte, die in Folge der Entziehung von fettigen, also N-freien Substanzen, den N-Gehalt am meisten beeinflussen und ihn auf die richtige Höhe bringen musste. Dies gilt in noch viel höherem Grade vom Stickstoff der älteren Analysen Scherer's[1]), die deshalb auch einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigen, nämlich bis zu 55,0 pCt. Auch Mulder's Analyse in Gmelin zeigt einen zu hohen C-Gehalt, Vogel's Analyse[2]) einen zu grossen Stickstoffgehalt. Hingegen stimmen ausser Dumas' und Cahours' Analysen noch eine von Verdeil (in Gmelin) und die von Rüling[3]) gut mit den meinen zusammen. Es ergiebt daher diese Revision der Analysen mit Einschluss meiner neuen folgende Uebersicht:

	Mittel meiner neuen Analyse.	Dumas und Cahours. Ochs.	Hund.	Mensch.	Verdeil.	Rüling.
C	52,51	52,7	52,70	52,78	52,13	52,18
H	6,98	7,0	6,97	6,96	7,07	7,06
N	17,34	16,6	16,60	16,78	—	—

Das Mittel aller zusammengestellten Analysen jedoch mag bei der guten Uebereinstimmung derselben untereinander gewiss sehr annähernd richtig die procentische Fibrinzusammensetzung ausdrücken, und um die war es zunächst zu thun.

Ich wende mich nun zu den Peptonen, will aber, bevor ich auf die Art, wie meine Präparate dargestellt wurden, eingehe, kurz eine Erinnerung geben, wie die Sachen darüber stehen.

Während so und so oft die bekannten an Zahl geringen positiven und die an Zahl grösseren negativen Reactionen der Verdauungsproducte der Eiweisskörper und des Fibrins speciell angegeben wurden, sind nur viel seltener Versuche gemacht worden, Reinigungsmethoden anzuwenden oder analytische Resultate zu gewinnen. Dabei sind nur zu nennen die Arbeiten von Lehmann, von Thiry und allenfalls die Versuche Möhlenfeld's.

Mialhe's Untersuchungen, den man als den Entdecker der Peptone (er nannte die Substanz Albuminose) ansehen kann, gaben zuerst eine beiläufige Charakteristik dieser

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **40**, 1—64.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **30**.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **58**, 301.

Digitized by Google

Körper, die Lehmann[1]) bestätigte, und auf Grund deren Lehmann selbst unter Einführung des Namens — Peptone — um einen Schritt weiter gehen konnte. Auch Mulder's Proteintritoxyd ist nichts anderes als Pepton.

Lehmann hat schon einige analytische Bestimmungen am Pepton ausgeführt; den Schwefelgehalt der Peptone[2]) (Lehmann spricht immer von Peptonen im Plural, ohne mehrere zu unterscheiden, ohne auch nur einen Anhaltspunkt zu geben, warum er mehrere unterscheidet) bestimmte derselbe zu 1,6 pCt., was also mit Fibrin und Albumin völlig übereinstimmt. Weiter sagt Lehmann, auch im N-Gehalte habe er bei wiederholten Analysen ebenso wenig als im C- oder H-Gehalte einen Unterschied von den entsprechenden Muttersubstanzen wahrnehmen können. Die Zahlen selbst scheinen nie mitgetheilt worden zu sein.

Von besonderer Bedeutung war dann eine Abhandlung von Thiry[3]), welcher im Laboratorium von Meissner arbeitete und die vielen Erfahrungen Meissner's über die Peptone direct benutzen konnte. Thiry hat rein dargestellt und analysirt: 1. das Neutralisationspräcipitat von verdauten Hühnereiweisslösungen; 2. Parapepton (resp. Syntonin), 3. Peptone. Auch die beiden letzteren Präparate waren Abkömmlinge von Hühnereiweiss. Das Neutralisationspräcipitat war durch Digeriren von Hühnereiweiss mit 0,2 pCt. HCl durch 24 Stunden und Ausfällen durch Neutralisation erhalten, und repräsentirte unverändertes Eiweiss. Das Parapepton war in bekannter Weise durch Neutralisation des mit Pepsin verdauten Eiweisses gefällt. Hingegen fand Thiry viele Schwierigkeiten bei der Darstellung des Peptons, und er musste nicht nur eine Trennung des Peptons in Pepton a, b und c umgehen (Modificationen, die mittlerweile Meissner aufzustellen

---

[1]) Lehrb. d. phys. Chem. II. Aufl. 1, 318.

[2]) Es ist dies auffallend, da damals noch nichts bekannt war von den Meissner'schen Untersuchungen, und erst in diesen eine Unterscheidung in a-, b- und c-Pepton versucht wurde.

[3]) Zeitschr. f. rationelle Med. III. Folge, XIV.

Digitized by Google

versucht hat), sondern er sah sich auch gezwungen, überhaupt die Darstellung von Pepton aus dem mittelst Pepsin und Chlorwasserstoff verdauten Eiweiss zu unterlassen und zwar aus mehreren wichtigen Gründen. Wurde nämlich das Filtrat vom Parapepton eingedampft und mit Alkohol das Pepton gefällt, so fielen natürlich das Pepsin und andere Substanzen des künstlichen aus käuflichem Pepsin dargestellten Magensaftes mit aus. Zugleich fielen aus der concentrirten Lösung auch die bei der Ausfällung des Parapepton entstandenen Chloralkalien mit, und zwar in solcher Menge, dass das Pepton, das in der angegebenen Weise mit Alkohol gefällt und mit Aether gewaschen war, gegen 50 pCt. davon enthielt. Bei einem so hohen Gehalte an in der Glühhitze zum Theil flüchtigen Chloriden, konnte von einer Elementaranalyse nicht viel erwartet werden. Thiry stand desshalb ganz davon ab, durch Pepsinverdauung entstandenes Pepton zu analysiren; ich werde weiter unten zeigen, wie sich diese Schwierigkeiten umgehen lassen.

Thiry benutzte nun ein anderes Präparat; statt die bei der Pepsinverdauung entstehenden Peptone zu analysiren, wählte er das bei andauerndem mehrtägigem Kochen von seinem Neutralisationspräcipitat mit Wasser entstehende Pepton, zumal ja Mulder, dann Meissner und Büttner mitgetheilt haben, dass auch hierbei Pepton entsteht, wenn gleich nur auf Kosten längerer Zeiträume. Auch andere, so Lubavin, haben dies in neuerer Zeit bestätigt. Thiry's Peptonlösungen[1]) wurden mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand (Meissner's Metapepton), zur Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt in der Wärme digerirt, filtrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit Alkohol gefällt. Dabei zeigte sich jedoch, dass immer eine Barytpeptonverbindung ausfiel mit einem zwischen 8—12 pCt. schwankenden Barytgehalte. In Ermangelung eines anderen

[1]) D. h. die durch anhaltendes Kochen vom Neutralisationspräcipitat erhaltenen Lösungen.

Digitized by Google

Peptons wurden nun von dieser Barytverbindung mehrere Präparate sorgfältig analysirt und der Baryt in Abzug gebracht.

Aus Gründen, die sich auf die Vergleichung mit meinen späteren Zahlen beziehen, möchte ich Thiry's Mittelzahlen hierher setzen:

	C.	H.	N.	S.
Neutralisationspräcipitat	51,37	7,13	16,56	2,1
Parapepton	51,34	7,25	16,18	2,1
Pepton	50,87	7,03	16,34	1,6

Wenn man von einer kleinen Verminderung des Kohlenstoffgehaltes im Pepton gegenüber der Muttersubstanz absieht, so ist bei allen 3 Körpern eine so vollkommene Uebereinstimmung der Zusammensetzung vorhanden, wie sie Analysen von schön krystallisirten Substanzen nur geben können, und in diesem Sinne spricht sich auch Thiry aus, indem er alle drei Substanzen als isomere Körper bezeichnet.

Thiry's Arbeit macht überdies einen so günstigen Eindruck, dass ich nicht anstehe, dieses Resultat als das bedeutendste zu bezeichnen, das bislang überhaupt über die Peptone gewonnen wurde[1]).

Zumal aber später durch Möhlenfeld Thiry's Resultaten entgegengetreten wurde, so war mehr wie früher noch Anlass, definitiv die Zusammensetzung des Peptons gegenüber der des Eiweisses festzustellen.

Ich habe schon früher erwähnt, dass ich mich des Ochsenfibrins als Material zur Peptondarstellung bedient habe, und dass daher schon von vornherein durch reine Materialien ein gewisser Theil von Verunreinigungeu ausgeschlossen wurde. Das Fibrin war das analysirte. Aber auch als Pepsinlösung durfte ein künstliches Mageninfus mit seinem hohen Gehalt an Schleim etc. nicht gebraucht werden. Es wurde zuerst die Pepsinlösung verwendet, wie man sie in der bekannten Weise mittelst Cholesterin

---

[1]) In Gorup-Besanez's physiol. Chem. III. Aufl. fehlt im Capt. Peptone selbst das Citat von Thiry's Arbeit, ebenso deren Inhalt.

Digitized by Google

darstellt. Später hat sich gezeigt, dass man eine ebenso reine, d. h. substanzarme und doch kräftige Pepsinlösung bekommt, ohne die Hantirung mit Cholesterin vorzunehmen. Sie gründet sich auf die Undiffusibilität des Pepsins, die schon von Krasilnikoff[1]), neuestens von Hammarsten[2]) wieder hervorgehoben wurde, und ist im Allgemeinen eine Combination der Verfahren von Krasilnikoff und von Brücke.

Die Schweinemagenschleimhaut wird in der bekannten Weise mit Phosphorsäure digerirt, das Flüssige abgeseiht, mit Kalkwasser gefällt, der Niederschlag filtrirt, gut gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Diese Lösung bringe ich nun auf einen Pergamentpapier-Dialysator und lasse sie bei häufig gewechseltem Wasser so lange in der Zelle, bis alle Salze hindurchgegangen sind, was man leicht an dem Nichtmehreintreten der Chlor- oder Phosphorsäurereactionen erkennt. Die Innenflüssigkeit wird nun herausgenommen und, wenn nöthig, filtrirt. Sie ist ebenso wirksam als arm an festen Stoffen.

Bei der Verdauung grösserer Mengen entfetteten Fibrins mit 0,2 pCt. HCl und Pepsin bis 35° trat sehr bald Verflüssigung ein, aber gleichwohl war auch hier die verdaute Flüssigkeit nicht complet klar, sondern noch opalisirend, aber wohl viel klarer als bei rohem Fibrin. Die Flüssigkeit wurde mit Marmorstückchen, dann mit gefälltem Calciumcarbonat versetzt, um die zugesetzte HCl zu neutralisiren, und so den noch fällbaren Eiweisskörper (Parapepton, Syntonin) auszufällen. Nach dem Aufkochen und Ausfällen konnte die nun erkaltete Flüssigkeit nur mehr Pepton enthalten und nur höchstens kleine Reste eigentlicher Eiweisskörper. Um nun diese sicher weg zu bringen, war die Absicht, die so oft betonte Diffusibilität der Peptone zu Hülfe zu nehmen und aus dem Diffusat, das sicher frei war von Eiweiss, das Pepton (oder den

---

[1]) 1864.

[2]) Jahresbericht f. Thierchemie 3, 160, pro 1873.

Digitized by Google

Peptonkalk) zu fällen, während das Chlorcalcium in Lösung bleiben sollte.

In den ersten 24 Stunden ging in die Aussenflüssigkeit des Dialysators viel Chlorcalcium, aber nur wenig Pepton über, denn die stark eingeengte Flüssigkeit trübte sich nur wenig auf Alkoholzusatz. Das zweite Diffusat verhielt sich ähnlich. Da entsprechend den Erfahrungen über die schwach sauren Eigenschaften der Peptone es nun wahrscheinlich wurde, dass Peptoncalcium entstanden war, und dieses nicht diffundire, so wurde in das Innere der Zelle HCl gebracht. Nun vermehrte sich wieder der Durchschnitt von Chlorcalcium, aber Pepton ging gleichwohl nur wenig hindurch. Die Diffusibilität der Peptone ist eben nicht so gross, als man sie eine Zeitlang auf die Angaben von Funke hin hielt. v. Wittich's Mittheilung[1]), die mir eben bekannt wurde, als ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, stimmt damit überein, indem auch Wittich die Diffusibilität der Peptone als eine geringe bezeichnet.

Dieses Nichtdurchgehen der Peptone durch das vegetabilische Pergament hat nun zwar die Möglichkeit genommen, diffundirtes Pepton darzustellen, es hat aber einen viel grösseren Vortheil gebracht, nämlich den, durch die Diffusion das Pepton von den beigemengten Salzen, den Chloriden namentlich, zu befreien, dann aber auch von etwa vorhandenen kleinen Mengen bei der Verdauung entstandener krystalloider Spaltungsproducte. Es wurde deshalb die schwere Diffusibilität bei der Darstellung der Peptone gerne in den Kauf genommen, und es war das Augenmerk vorwiegend nunmehr darauf gerichtet, dass keine unverdauten Reste mehr vorhanden seien. Meissner[2]), dessen qualitative Studien an seinen Verdauungsproducten von so viel Umfang und Sorgfalt sind, sagt, dass nach

---

[1]) Berl. klin. Wochenbl. 1872. Nr. 37. — Jahresber. f. Thierchemie 2, 19.

[2]) Zeitschrift f. rationelle Medicin. N. F. Band VIII, XIV, VII, X, XII.

Digitized by Google

Neutralisation der Verdauungsflüssigkeit und nachfolgendem Aufkochen nur mehr Peptone in Lösung sind. Ich muss in der That bestätigen, dass jene zwei Hauptreactionen der Peptone, die den Eiweisskörpern im engeren Sinne fehlen, hier im Sinne der Peptone auftreten; 1. Säurezusatz nebst grossem Ueberschuss von Glaubersalz giebt keine Fällung mehr; 2. wird die eingeengte Lösung mit starkem Alkohol gefällt, so ist das Präcipitat auch nach langem Stehen unter Alkohol in Wasser wieder vollkommen und klar löslich.

Endlich muss ich aber noch bemerken, dass, wenn auch ein kleiner Rest eines Körpers, der noch als unverändertes oder unpeptonisirtes Eiweiss zu betrachten ist, meinem Pepton beigemischt gewesen wäre, dieses auf das von mir angestrebte Resultat, welches die später anzuführenden Peptonanalysen ergeben, keinen Einfluss üben würde, denn es ist die Frage, um welche es sich hier handelt, nur die: sind die Peptone dem Eiweiss noch wesentlich gleich zusammengesetzt, oder sind es Spaltungsproducte und von anderer Zusammensetzung.

Ich kehre nun wieder zur Peptonlösung im Dialysator zurück; nachdem nach wiederholtem Wasserwechsel keine Salze (kein Chlor) mehr übergingen, wurde die Innenflüssigkeit herausgenommen, eventuell filtrirt, zu Syrup verdampft uud mit starkem Alkohol ausgefällt. Das Pepton schon dieses ersten Versuches war so frei von Chlor, dass in der salpetersauren Flüssigkeit durch Silber nicht einmal mehr eine Opalescenz erzeugt wurde, und ebenso verhielten sich alle anderen Präparate. Der Aschegehalt sinkt bei dieser Peptondarstellung auf die geringen Mengen von circa 1 pCt. und darunter, und da kein anderes Agens als Diffusion und Alkohol bei der Darstellung ins Spiel kommt, so wird man von unbeabsichtigten Zersetzungen nichts zu fürchten haben.

Es war daher so ein Weg gefunden, die für die Analyse störenden Chloralkalien, so wie überhaupt das Gros der Aschebestandtheile zu entfernen, eine Schwierigkeit, der Thiry nur dadurch ausweichen konnte, dass er die

Digitized by Google

durch Pepsinverdauung entstandenen Peptone ganz bei Seite liess, und nur die durch anhaltendes Kochen mit Wasser ohne HCl entstehenden Peptone (Peptonbaryte) analysirte. Es war ferner dadurch auch möglich, die freien Peptone selbst, nicht blos deren Barytverbindungen, zu analysiren, wie dies Thiry gethan.

Bei den späteren Darstellungen meiner Peptonpräparate wurde meist statt mit kohlensaurem Kalk, der nunmehr keinen Vortheil bot, mit Soda neutralisirt, und das Pepton schliesslich fractionirt mit Alkohol gefällt.

Es gestaltete sich demnach die Darstellung folgender Art: eine Portion von 20—30 Grm. trocknen Fibrins wurde nach dem Quellen in verdünnter HCl mit Pepsin verdaut, bis das Neutralisationspräcipitat nur mehr sehr gering war, wozu 2—3 Tage nöthig waren. Nun wurde mit Soda neutralisirt, aufgekocht, von der Trübung abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier überspannte Kautschukringdialysatoren gebracht, deren Aussenflüssigkeit 3—4 Mal im Tage gewechselt wurde, bis kein Chor mehr nachweisbar war. Dabei ist ein gewisser Verlust an Pepton natürlich nicht zu vermeiden. Ich habe daher später während der Nacht die Flüssigkeit aus dem Dialysator herausgenommen, dafür am Tage öfter gewechselt. Man kommt in 2—3 Tagen damit zu Stande. Hatte sich im Innern des Dialysators, wie das namentlich in der wärmeren Jahreszeit (die daher hierzu nicht günstig ist) geschieht, Trübung erzeugt, so wurde filtrirt. Die klare stark eingeengte Peptonlösung wurde nun mit starkem Alkohol versetzt, so lange, bis ein Theil des Peptons sich in zusammenklebenden Flocken abgeschieden hat (Fraction 1), das Filtrat resp. die davon abgegossene Flüssigkeit neuerdings mit Alkohol gefällt (Fraction 2) und endlich die übrig bleibende alkoholische Lösung abgedampft (Fraction 3).

Diese Fällungen sind natürlich nicht so aufzufassen, als ob Fraction 1 und 2 in Alkohol unlösliches, Fraction 3 in Alkohol lösliches Pepton wäre. Es sind vielmehr alle 3 von gleichen Eigenschaften und Reactionen, und es fällt

Digitized by Google

um so mehr Pepton aus, je mehr und je stärkeren Alkohol man hinzufügt. Hat man daher bei der Darstellung von Fraction 2 so lange starken Alkohol zugefügt, als noch etwas fällt, dampft dann die alkoholische Flüssigkeit zur Trockne ein, löst den weissgelben spröden Rückstand in sehr wenig Wasser, so fällt Alkohol neuerdings eine gewisse Menge aus, während ein anderer kleinerer Theil sich wieder der Fällung entzieht. In solcher Art wurde auch verfahren bei der Darstellung der letzten (3. resp. 4.) Fraction zum Zwecke der Analyse.

Auch hinsichtlich der übrigen Eigenschaften habe ich nur wenig Unterschiede (siehe später) zwischen den einzelnen Fällungsfractionen bemerken können, sie verhielten sich gleich, und dies gilt auch ebenso von einem Pepton, das ohne Pepsin durch tagelanges Kochen von Fibrin mit Wasser dargestellt worden ist.

Alkohol fällte immer um so stärker, je concentrirter die Lösung war.

Salzsäure in Verbindung mit überschüssigem Glaubersalz, oder auch Essigsäure + NaCl liessen alle Peptonlösungen ganz klar. Dadurch ist alles engere Eiweiss ausgeschlossen.

Das Verhalten zu Metallsalzen, die Fällung durch Sublimat, Tannin und basisches Bleiacetat, die Nichtfällbarkeit durch die meisten anderen Metallsalze, dies ist seit Lehmann, Mulder und Meissner längst bekannt und zahlreich constatirt.

Hingegen muss ich eine andere Reaction der Peptone besprechen, da darüber durch manche Lehrbücher unrichtige Angaben verbreitet worden sind. So heisst es mitunter, dass es gegenüber den Eiweisskörpern für die Peptone charakteristisch sei, dass Blutlaugensalz in saurer Lösung keinerlei Fällung mehr gebe. Dies ist nun nur richtig, wenn die saure Reaction durch Salzsäure bewirkt wird[1]), nicht aber wenn sie von Essigsäure herrührt. Man kann sich eine Peptonlösung durch kurze oder lang dauernde Verdauungswirkung herstellen, mit allen bekannten Mitteln die Eiweisskörper abscheiden, immer findet man, dass die essigsaure Lösung durch gelbes Blutlaugensalz getrübt

[1]) Dann wird aber auch verdünnte Eiweisslösung nicht gefällt.

Digitized by Google

oder auch gefällt wird, aber immer kann man auch diese Trübung oder Fällung durch eine kleine Menge Salzsäure oder Salpetersäure verschwinden machen.

Eine solche Fällung haben auch Lehmann und Meissner constatirt, und letzterer hat darauf hin seine Eintheilung begründet in a, b und c-Pepton, indem er bekanntlich angab, das a-Pepton werde durch Blutlaugensalz aus einer 0,05—0,1 pCt. Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit gefällt; filtrirt man davon ab und säuert weiter an bis zu einem Essigsäuregehalt von 0,4 -0,6 pCt., so entstehe wieder eine Trübung, welche das Pepton b repräsentire. Bei noch weiterem Zusatz von Essigsäure fällt weiter nichts mehr aus, und dieser nicht fällbare Peptontheil sei Pepton c. Wenn der beste Kenner der Peptone — Meissner — es als Eigenschaft von zwei Modificationen der Peptone angiebt, dass sie durch Blutlaugensalz und Essigsäure gefällt werden, so kann man doch nicht sagen: man findet conventionell den Unterschied zwischen Eiweiss und Pepton durch die Nichtfällbarkeit des letzteren mittelst Blutlaugensalz in saurer Lösung.

Ist nun gleichwohl diese Eigenschaft feststehend, so will ich die Berechtigung Meissner's nicht weiter untersuchen, zwei durch die genannten Reagentien fällbare Modificationen anzunehmen, ich denke mir vielmehr, es sei das erste Mal nicht genug von der Essigsäure zugesetzt worden. Es ist auch überhaupt nicht gut zu denken, die eine Modification falle bei einem Essigsäuregehalt von 0,1 pCt., die andere bei einem Essigsäuregehalt von 0,4 pCt. Was sich hingegen von Meissner's Arbeiten nicht wegnehmen lässt, was ich vielmehr auch bestätigen muss, das ist die Möglichkeit, bei aller übrigen physikalischen und chemischen Aehnlichkeit der einzelnen Peptonfractionen doch noch eine kleine Differenz zwischen ihnen aufzufinden, eben durch Anwendung der Essigsäure und des Blutlaugensalzes.

Die äusseren Eigenschaften meiner Peptonpräparate waren nicht anders als die anderer Darsteller und zeigten sich als amorphe, zu rissigen gummiartigen, weissen oder gelbbräunlichen Massen eintrocknende Körper. Alkohol fällt sie in weissen Flocken, die sich unter der Wirkung des umrührenden Glasstabes zu zähen, klebenden niedersinkenden Massen vereinigten. Ihr Aussehen ist sehr ähnlich dem Dextrin, und man wird auf diese Aehnlichkeit umsomehr im Gedanken immer wieder hingeführt, wenn man sich an die Analogie der Entstehung beider Substanzen erinnert, wobei aus nicht löslichen Körpern lösliche werden, wobei diese Umwandlung unter dem Einflusse eines Fermentes stattfindet, und wobei die Wirkung dieses

Digitized by Google

Fermentes auch durch Einwirkung höherer Temperatur vertreten werden kann.

Die Analyse der Peptone wurde wie die des Fibrins vorgenommen. Ihr Schwefelgehalt wurde nicht besonders bestimmt. Die Asche ist im Schiffchen zurückgewogen worden.

Präparat I war durch Alkoholzusatz in 3 Fractionen zerlegt worden, deren Aschegehalt in den ersten beiden nur $^1/_2$ pCt. betrug.

Präparat II war Pepton ohne Pepsineinwirkung erhalten durch blosses Kochen des in verdünnter HCl gequollenen Fibrins mit Wasser während 8 Tage. Die weitere Behandlung bei der Darstellung durch Fällung des Neutralisationspräcipitates, Einengen und Dialysiren war wie bei den andern Proben. Die salzfrei gewordene Flüssigkeit wurde in zwei Portionen mit Alkohol gefällt, aber nur die zweite analysirt.

Das Präparat III war wie I dargestellt worden, aber dadurch, dass die erste der Menge nach bedeutende Alkoholfällung mit verdünntem Alkohol digerirt und in weitere zwei Portionen, eine darin sich lösende a und eine andere (in Folge ungenügender Menge des Lösungsmittels) ungelöst bleibende b zerlegt wurde, sind im Ganzen hier 4 Fractionen erhalten worden.

Peptonanalysen in Procenten[1])

		C.	H.	N.	Asche.
Präparat I	Fr. 1.	51,00	6,78	17,11	0,50
	Fr. 2.	50,80	6,83	16,70	0,60
	Fr. 3.	(52,33)	(7,13)	—	1,00
Präparat II		52,50	7,30	—	1,00
Präparat III	Fr. 1. a.	52,10	7,24	—	0,76
	Fr. 2. b.	51,45	6,95	—	0,57
	Fr. 3.	51,58	6,96	17,58	0,46
	Fr. 4.	(52,70)	(7,38)	—	(1,60)

[1]) Auf aschefreie Substanz berechnet.

Digitized by Google

Am geringsten sind die Differenzen im Wasserstoff, am grössten beim Kohlenstoff. Es mag wohl sofort bemerkt werden, dass alle die erhaltenen Procentzahlen entweder solche Zahlen sind, welche der procentischen Zusammensetzung der Eiweisskörper überhaupt entsprechen, oder die doch denselben sehr nahe stehen; das Pepton, welches ohne Pepsinwirkung dargestellt ist (Präp. II), entspricht fast genau dem Mittel meiner Fibrinanalysen. Ich möchte dasselbe bei dem Suchen nach einer Mittelzahl weglassen und nur jene Analysen betrachten von Präparaten einheitlicher Darstellung unter der Wirkung des Pepsins, also die andern 7 Fractionen. Dabei mag mir wohl erlaubt sein, auch je die letzte, also die dritte Fraction auszuschalten, denn es ist begreiflich, dass bei der Natur der Darstellung in Fractionen, wobei die letzte durch den Abdampfrückstand vom Filtrate der vorletzten repräsentirt wird, sich in dieser letzten alle eventuellen Verunreinigungen anhäufen und diese Fraction, die der Masse nach überhaupt die geringste war, leicht weniger verlässlich machen konnten. Lasse ich also nun auch je die Fraction 3 weg, so bleiben 5 nicht schlecht zusammenstimmende Analysen, die als Mittel ergeben:

C	51,40	pCt.
H	6,95	„
N	17,13	„

Aus den vorstehenden Peptonanalysen und aus dem daraus gezogenen Mittel kann nun Folgendes entnommen werden:

1. Unter Pepton oder Peptonen ist eine Substanz zu verstehen, die nicht ein Gemenge von Spaltungsproducten der eiweissartigen Muttersubstanz ist, sondern die im Wesentlichen einheitlicher Natur ist und die durch Alkohol in Fractionen von völlig oder fast völlig gleichen Eigenschaften und ditto Zusammensetzung zerlegt werden kann[1]).

[1]) Bezüglich der Pepsinpeptone kann demnach die von Huppert (und Hofmeister) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1278 für die Pankreas-

Digitized by Google

2. Das Pepton unterscheidet sich in seiner Elementar zusammensetzung nur wenig von der Muttersubstanz (dem Fibrin), keineswegs so weit, dass es als ein durch weitergehende Veränderung entstandenes Zersetzungsproduct aufzufassen ist. Wahrscheinlich wird dadurch ferner, dass das Pepton noch ein Körper ist von nahe derselben Molekulargewichtsgrösse als das Eiweiss im weiteren Sinne, und dass es vielleicht nur die Elemente des Wassers sind, die es mehr als Eiweiss enthält; dafür liesse sich das Minus im Kohlenstoff- und im Stickstoffgehalt gegenüber der Muttersubstanz anführen:

	Fibrin.	Fibrin-Pepton.
C	52,51	51,40
H	6,98	6,95
N	17,34	17,13

Es ziemt sich hier wohl auch noch, zur Vergleichung die von Thiry an seinen Peptonbaryten und seiner Muttersubstanz gewonnenen Zahlen herauszuziehen:

	Eiweiss.	Eiweiss-Pepton.
C	51,37	50,87
H	7,13	7,03
N	16,56	16,30

Man erkennt bei beiden Resultaten eine in übereinstimmendem Sinne stattfindende Aenderung der Zusammensetzung, die bei der Verschiedenartigkeit der ursprünglichen Muttersubstanz und der Verschiedenartigkeit der Peptondarstellung und Reinigung überraschend erscheint: in beiden Reihen ist der Kohlenstoffgehalt und der Stickstoffgehalt im Pepton gesunken, im Wesentlichen auf Kosten des Sauerstoffgehaltes, der Wasserstoff ist unmerklich geändert worden.

Thiry hat im Wesentlichen den Eindruck empfangen, dass bei den kleinen Differenzen Eiweiss und Pepton überhaupt nicht als verschiedene Körper aufzufassen seien und

---

peptone gemachte Behauptung nicht gelten. Wahrscheinlich ist aber bei Huppert's Versuchen die Dauer der Verdauung über die für die Bildung der Peptone nöthige Zeit hinaus fortgesetzt worden.

Digitized by Google

nennt sie ausdrücklich isomer. Ich habe, als ich an die Peptonanalysen ging, die Meinung gehabt, namentlich aus physiologischen Gründen, es sei dies bestimmt richtig, hingegen zeigten die bei meinen Fibrin- und Peptonpräparaten auftretenden, bei Weitem nicht mehr in die Beobachtungsfehler fallenden Differenzen und die gleichsinnigen Differenzen bei Thiry, dass von einer Isomerie wohl nicht die Rede sein könne, dass vielmehr das Eiweiss, wenn es zu Pepton wird, eine kleine Zusammensetzungsänderung erleide. Welcher Art dieses ist, ist vorläufig schwer zu sagen, da aber, wie aus dem zweiten Capitel meiner Arbeit hervorgeht, das Pepton im Körper retour zu Eiweiss wird, so dürfte die Annahme, dass es sich bei der Peptonbildung um die Aufnahme der Elemente des Wassers handelt, wohl einige Berechtigung haben. Lässt man dies zu, so wird die schon angedeutete Analogie der Peptonbildung mit der Bildung von Traubenzucker aus Stärke, die ebenfalls unter Wasseraufnahme verläuft, noch um ein Moment bereichert. Eine solche Meinung ist nicht neu, wenn gleich sie auf Grund von analytischen Resultaten nicht ausgesprochen wurde. Es haben sich Lubavin[1]) und dann in einem gewissen Sinne auch Hermann[2]) dahin geäussert, dass die Peptonbildung als Hydratation aufzufassen ist, wenn gleich Hermann noch viel weiter glaubte gehen zu können, indem er die Eiweisskörper zerfallen und aus den Spaltungsproducten dann wieder complicirtere Verbindungen durch Vereinigung entstehen lässt, eine Auffassung, die, wie es scheint, auch Mulder vertrat.

II. Physiologische Bedeutung der Peptone.

Es hat für unsere Anschauungen von der Verwendung der Eiweisskörper immer etwas Sonderbares und Verwirrendes gehabt, dass, während das genossene Eiweiss im Körper doch wieder der Hauptmasse nach das werden soll,

---

[1]) Hoppe-Seyler, med. chem. Untersuch. Heft 4.

[2]) Beitrag z. Verständniss d. Ernährung; Antrittsvorlesung. Zürich 1868.

Digitized by Google

was es vorher, vor dem Kochen war, nämlich lösliches und gerinnbares Eiweiss, dass also dieses genossene Eiweiss in der Magenverdauung seine charakteristische Eiweissnatur immer mehr verliert, immer löslicher, unfällbarer wird, und so seine gewebebildenden Eigenschaften immer mehr einzubüssen scheint, wie dies in dem gummiartig aussehenden, syrupdicke Lösungen bildenden Pepton der Fall ist.

Die vorzügliche von Funke constatirte Beobachtung, dass das Pepton oder die Peptone leichter Membranen durchwandern als Eiweisslösung, eine Beobachtung, die wohl richtig und wichtig ist, die nur da und dort übertrieben wurde und so hingestellt, als sei das Pepton ein exquisit leicht diffundirender Körper, hat Veranlassung gegeben, die Peptonisirung als ein nothwendiges Vorbereitungsstadium anzusehen, deren Zweck es sei, die Aufsaugung zu ermöglichen. Es musste daher auch angenommen werden, dass der Organismus Einrichtungen besitze, welche das Pepton zu coagulablem Eiweiss regeneriren. Diese Vorstellung hatte nichts Gezwungenes und hat noch immer nichts; man hat die Peptone als provisorische oder Uebergangsstoffe zu betrachten, in die das Eiweiss übergeführt wird, ausschliesslich zu dem Zwecke, aus dem Darm den Weg in die Säfte zu finden. Diese Vorstellung, die so lange gang und gäbe war, wird um nichts unwahrscheinlicher jetzt, wenn man noch hinzufügen kann, dass die Peptone keine Spaltungsproducte sind, die dann wieder zusammentreten müssen und in dem sonst nicht Synthese treibenden Thierkörper erst wieder, wie Mulder glaubte, aufgebaut werden müssen zu neuen Eiweissmolekülen, wenn man vielmehr weiss, dass das Pepton ein ungespaltenes, nicht (oder nur um die Wasserelemente) verändertes Eiweiss ist und man sich nur zu erinnern braucht, dass Eiweissmodificationen im Körper in einander übergehen können.

In diesem Sinne hat man sich wohl auch die Bedeutung des durch Pancreasferment entstehenden Peptons gedacht und zu denken, denn dieses Pepton zeigt nach den

Digitized by Google

Angaben von Corvisart und Meissner dieselben qualitativen Reactionen wie das Pepsinpepton. Auch das Darmsaftpepton fand Leube neuestens mit den beiden andern übereinstimmend.

Die Sache eines Rückübergangs in Eiweiss ist also nicht unwahrscheinlich, aber sie hat eine nothwendige Abschwächung zu erleiden gehabt, als nachgewiesen wurde, dass der Aufsaugung eine Peptonisirung nicht nothwendig vorhergehen müsse, dass vielmehr noch ein gewisser Theil von gerinnbarem Eiweiss resorbirt werden könne.

Vor Allem ist der herrschenden Ansicht Brücke[1]) entgegengetreten; er behauptet, dass sich schon in den Chylusgefässen gerinnbares Eiweiss fände, macht aufmerksam, dass es auch leicht filtrirbares Eiweiss gäbe und constatirt ferner an den Versuchen von Beaumont und an denen von Busch, dass die Dauer, während welcher die Nahrungsmittel im Magen verbleiben, nicht hinreiche, um reichliche Peptonbildung zu veranlassen. Während nämlich die Zeit, während welcher die Nahrungsmittel im Magen verbleiben, zwischen 1—6 Stunden beträgt, muss man, um vollständig Eiweiss ausserhalb des Körpers mittelst guter Verdauungsflüssigkeit in Pepton zu verwandeln, bei 40° durch ein paar Tage oder doch viele, 15—30 Stunden lang digeriren.

Um die Peptonbildung im Körper, wie es in der Beweisführung Brücke's lag, aber recht klein erscheinen zu lassen, beschränkt er sie ausschliesslich auf die Vorgänge im Magen und bekämpft die sehr bestimmten und übereinstimmenden Angaben von Corvisart[2]) und von Meissner[3]), nach welchen die Pankreasverdauungsproducte denen, die durch Pepsin erzeugt sind, sehr ähnlich seien und gleich reagirende Peptone enthalten. Neuestens hat aber noch überdies Leube[4]) mitgetheilt, dass das bei der

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 59. II. Abth.

[2]) L. Corvisart, sur une fonction peu connue du pancréas. Paris 1857.

[3]) Zeitschr. f. rat. Medic. 3. R. 7, 17.

[4]) Virchow's Archiv.

Digitized by Google

Verdauung von Fibrin durch Darmsaft gebildete Fibrinpepton sich wie die Magen- oder Pankreaspeptone verhalte.

Dazu kommen ferner Erfahrungen, die auf eine Peptonbildung als ein allgemeines Resultat des Verweilens der Eiweisskörper im Organismus hinweisen. Wenn Eichwald[1]) Hunden grössere Mengen Blutserum in die Pleurahöhle spritzte, sah er dasselbe in 2—3 Tagen resorbirt werden. Liess er es nicht zur vollständigen Resorption kommen, so zeigte die rückständige Flüssigkeit neben Eiweiss Pepton. Die Umwandlung von Eiweiss in Peptone bei Berührung mit thierischen Geweben scheint Eichwald viel allgemeiner zu sein, als man gewöhnlich annimmt.

Jedenfalls thut man irrig, die Peptonbildung beim Pylorus aufhören zu lassen, und eben so irrig, diesem durch den ganzen Körper hindurch stattfindenden Process eine secundäre Bedeutung beizulegen.

Ausser Brücke haben noch Voit und Bauer[2]) die directe Aufnahme kleiner Eiweissmengen constatirt und zwar nach Verabfolgung von Klystiren mit kochsalzhaltigem Eiweiss und Fleischsaft. Aehnlich experimentirte auch Eichhorst[3]). In beiden Fällen wurde die Aufnahme der Eiweisskörper durch die Steigerung der Harnstoffausfuhr erschlossen. Dabei kann man immer noch dem Gedanken Raum geben, dass noch im letzten Momente Peptonbildung stattgefunden hat. Erst allerneuestens haben Czerny und Latschenberger[4]) durch an ihren Patienten angestellte Versuche sich zu dem Ausspruch führen lassen, dass im normalen Zustande das gelöste Eiweiss unverändert als solches resorbirt werde[5]).

Es sei fern von mir, nach allen diesen mehr oder weniger zusammenstimmenden Angaben die directe Resorbirbarkeit eines gewissen Antheils von unpeptonisirtem Eiweiss nicht zugeben zu wollen. Aber dieses festgesetzt, so ist doch für die Peptone selbst damit nichts entschieden; sie sind

---

1) Beitr. z. Chem. d. gewebebildenden Substanzen. Berlin I. 1873.
2) Zeitschrift f. Biologie 5.
3) Jahresber. f. Thierchem. 1, 201.
4) Virchow's Archiv 59, 161.
5) Was aber mit den Angaben von Leube nicht zusammen stimmt.

Digitized by Google

dadurch nur bei Seite geschoben. Da nun aber neben der angenommenen directen Eiweissaufnahme im Magen und Darm immer auch ein gewisser Theil (wie gross, bleibt unbestimmt) peptonisirt wird, so besteht für diesen Theil die Frage nach wie vor: welches ist das Schicksal der Peptone, werden sie zu Eiweiss regenerirt, oder zerfallen sie zu Spaltungsproducten?

Unter den wenigen Versuchen, die diese Frage ins Auge fassen und ihre Lösung als von fundamentaler Bedeutung bezeichnen, ist jene von Fick[1]) zu nennen. Fick's erste Versuchsreihe hatte den Zweck, zu untersuchen, ob in das Blut von Kaninchen (jugul.) eingespritzte Peptonlösung den Harnstoffgehalt des Harns bei gleichbleibender Fütterung zu erheben vermöge, indem er nämlich voraussetzte, dass dies dann eintreten müsse, wenn das Pepton sofort dem Zerfall anheimfalle. Es erschien in der That an den beiden Versuchstagen eine kleine Harnstoffmehrung aufzutreten. Die zweite Versuchsreihe, welche Fick in demselben Sinne von Goldstein ausführen liess, gab keine prägnanteren Resultate; es sollte dabei nach Nierenexstirpation und Peptoneinspritzung ins Blut eine eventuelle Anhäufung von Harnstoff (resp. durch Quecksilbernitrat fällbaren Zerfallsproducten) constatirt werden[2]).

Uebrigens legt Fick selbst auf diese Versuche keinen grossen Werth und bezeichnet sie als unvollendet. Viel packender ist eine sehr hübsche Ueberlegung Fick's, durch die er auf den raschen Zerfall der Peptone schliesst.

---

[1]) Pflüger's Arch. 5, 40 und Verhandlungen der Würzburger phys. med. Gesellsch. 2, 122. Jahresber. f. Thierchem. 1, 197.

[2]) Diesen Versuchen liegt eine Fehlerquelle zu Grunde. Fick giebt ausdrücklich an, das angewandte Pepton sei mit Alkohol gefällt, und er glaubt deshalb, dass in die Alkoholextrate vom Blut kein Pepton übergegangen sei. Aber das Pepton ist auch in ziemlich starkem Alkohol beträchtlich löslich, fällt man es mit Alkohol, löst die Fällung in sehr wenig Wasser und fällt neuerdings, so bleibt doch wieder etwas Pepton ungefällt und gelöst. Da nun gerade die Quecksilberoxydsalze Pepton niederschlagen, so könnte hier wohl Pepton für Harnstoff genommen worden sein.

Digitized by Google

Nach einer grösseren Mahlzeit wird in der 7. Stunde der Vorrath von Eiweiss in der Säftemasse schätzungsweise um $^1/_{15}$ vermehrt sein, während der ausgeschiedene Harnstoff in dieser Stunde gegenüber der letzten Stunde vor der Nahrungseinnahme auf das 12fache gestiegen ist. Eiweissstand der Säftemasse und Harnstoffproduction sind also nicht proportional, und es lässt sich nicht erklären, wie so eine kleine Vermehrung des Eiweisses im Körper die Harnstoffproduction (den Eiweisszerfall) verzwölffachen sollte. Ganz anders wird aber die Sache, so calculirt Fick, wenn ein Brennmaterial anderer Art hinzugefügt wird, wenn statt dem schwerer zersetzbaren Eiweiss das leichter zerfallende Pepton in die Säftemasse kommt; es verliert dann die Improportionalität des Zerfalls ihr Paradoxes.

Nach Fick's Meinung zerfällt daher das Pepton und giebt rasch die Eiweissproducte, oder richtiger, Fick benutzt das Auftreten von Peptonen im Verdauungscanal nach einer Mahlzeit dazu, die ungleiche Grösse der Eiweisszersetzung, welche der hungernde und der verdauende Organismus zeigen, zu erklären, und wird so zum Zerfall des Peptons geführt.

Sehen wir nun, was sich noch weiter an Untersuchungen über die Rolle der Peptone im Körper findet, ausser den erwähnten Peptoneinspritzungen ins Blut, so kommen wir nur auf eine Arbeit Leube's[1]), die im therapeutischen Interesse, aber auf Grundlage von physiologischen Versuchen an Thieren und Menschen ausgeführt wurde. Um Kranken, die sich per os nicht ernähren lassen, Eiweissmaterial in den Körper zu bringen, machte Leube Fleisch-Pankreasclysmata. Der Zusatz des Pankreasbreies sollte den Zweck haben, die Präparation eines aufsaugbaren (peptonisirten) Eiweissmaterials der constanten Temperatur des Rectums selbst zu überlassen; sie sollte gleichsam aus

[1]) Deutsches Archiv für klinische Medicin **10**, 1—54. Jahresber. für Thierchemie **2**, 318.

Digitized by Google

dem Magen und Dünndarm in den Dickdarm verlegt werden. Der experimentelle Theil dieser wichtigen Arbeit[1]) hat ergeben, dass das N-haltige Material der Ernährungsklystire vom Dickdarm aus fast eben so vollkommen in die Säftemasse kommt, als wenn das Fleisch per os einverleibt wurde, d. h. die Harnstoffausfuhr war dieselbe, aus ihr wurde auf den Zerfall der vom Dickdarm aus resorbirten Peptone und stillschweigend daraus auch auf die Verwerthung der Peptone im Körper geschlossen.

Eine andere Form von leicht aufsaugbarem Nahrungsmaterial, die Leube[2]) seinen Magenkranken giebt, bringt gleichfalls den Gedanken zur klinischen Verwerthung, dass das Pepton gleich sei Eiweissnahrung. Sehen wir ab von den klinischen, nicht genau genug präcisirbaren Erfolgen, so bleibt uns von Leube's Experimenten nur die Erfahrung, dass das Pepton oder der eingeführte Peptonerzeugungsbrei durch das Nierensecret seinen Stickstoff als Harnstoff hergiebt, also ähnlich wie das Eiweiss in der Nahrung zerfällt.

Man sieht also, wie bei diesen beiden Arbeiten (Fick und Leube) aus demselben Resultat ganz Verschiedenes erschlossen wird: Fick hält dafür, dass das Pepton zerfalle, in Folge dessen nach einer Mahlzeit die Harnstoffcurve ansteigen mache und daher zum Eiweissbestand des Körpers nichts beitrage; Leube schliesst aus derselben Thatsache d. i. der Harnstoffvermehrung nach Peptoneinverleibung, dass das Pepton im Körper mit dem Eiweiss den Werth und die Art des Zerfalls theile und empfiehlt es deshalb therapeutisch ernährungsbedürftigen Individuen.

Die fundamentale Frage, um die es sich handelt, ist die, ob Pepton dem Eiweiss als Nahrung äquivalent ist

---

[1]) Ueber einen kleinen, wie ich glaube, dabei unterlaufenen Irrthum in der N-Bestimmung der Ausfuhr siehe meinen Jahresbericht 2, 322.

[2]) Berliner klinische Wochenschrift 1873.

Digitized by Google

oder nicht, ob es also noch zu Organeiweiss werden kann, oder ob es immer nur die Rolle eines Körpers zu spielen hat, der sofort der Zersetzung preisgegeben ist. Natürlich könnte auch im letzteren Falle das Pepton noch einen gewissen Nutzen im Ernährungschemismus haben, es könnte, um z. B. mit Voit zu sprechen, veranlassen, dass eine kleinere Menge Organeiweiss zu circulirendem werde, d. h. unter die Bedingungen des Zerfalles gerathe und deshalb würde die therapeutische Anwendung auch in diesem Falle von Nutzen sein können.

Die oben berührte scharf gestellte Frage bleibt aber nach den bisherigen Arbeiten und unserem Wissen völlig ungelöst und muss auf anderem Wege gefördert werden. Während früher, als man alles Eiweiss in Form von Pepton resorbiren liess, nolens volens dessen Umwandlung in Eiweiss angenommen werden musste, worüber ich z. B. nur Kühne[1]) citire, der sagt, der Organismus müsse nothwendig Einrichtungen besitzen, welche aus den Darm- und Magenpeptonen das coagulirbare Eiweiss regeneriren, so näherte man sich in neuerer Zeit von einigen Seiten der Gegenmeinung, dass dss Pepton zerfalle, ohne organisirbare Körpersubstanz zu werden und aus dem Bestreben, dafür Thatsachen zu gewinnen, sind wohl auch Fick's Versuche hervorgegangen. Ich glaube, dass man sich viel directer an den Versuch machen müsse, um hier etwas zu entscheiden; die Schwierigkeiten dabei sind von einigen Seiten anerkannt, aber nicht überwunden worden. Das directeste wäre der Weg, einem Thiere statt Eiweiss nur Pepton zur Nahrung zu geben und zwar ein von allem fällbaren völlig freies Präparat, daneben aber auch alle anderen Nährstoffe in passender Quantität und Qualität. Man kann annehmen, dass der Erfolg einer der beiden folgenden sein werde. Entweder wird Pepton zu Eiweiss regenerirt, dann wird eine normale Ernährung statthaben und das Thier auf seinem Lebendgewichte bleiben; oder zweitens, Pepton

---

[1]) Physiolog. Chemie S. 258.

Digitized by Google

wird nicht zu Eiweiss reconstruirt, dann ist das Thier im partiellen Hunger (Eiweisshunger), wird Körpersubstanz einbüssen, an Gewicht verlieren und endlich unter den Erscheinungen des Eiweisshungers zu Grunde gehen.

Dieser Gedanke lag mir schon vor Jahren vor, nur waren dabei die Vorbedingungen zu erfüllen, das passende Versuchsthier und die passende Nahrungscomposition zu finden und endlich genügend grosse Peptonmengen darzustellen. Letzterer Umstand schloss natürlich grosse Thiere vollkommen aus, denn wenn irgend ein Erfolg zu erwarten war, so mussten Wochen und Monate lang die Fütterungsreihen fortgesetzt werden können.

Ich habe zuerst Meerschweinchen verwendet, aber davon bald abstehen müssen.

Ganz zweckentsprechend zeigten sich Tauben, die sich so rein und quantitativ genau füttern lassen, und mit denen ich auch zum Ziele gelangte.

Es war zuerst das Project, der Taube ein künstliches Futter zu geben von Fibrin und einem aus Stärke (Sago), Cellulose, Asche etc. bestehendem Brei, damit das Thier auf Körpergleichgewicht zu bringen, dann statt Fibrin Fibrinpepton in gleicher Menge zu nehmen und mit dem Brei fortzufahren. Ich hatte jedoch mit dem Fibrin fort Anstände, es wurde, auch wenn es nur in kleinen Portionen eingestopft worden war, oft wieder erbrochen gefunden.

Ich habe mich deshalb nach einer Form der künstlichen Nahrung umgesehen, bei der nicht nöthig war, unvermischte Eiweiss- oder Fibrinmassen zu geben, bei der vielmehr alle Nahrungsbestandtheile innig gemischt waren, und wobei zugleich die den Tauben gewohnte Körnerform beibehalten werden konnte. Es sollte dabei unmittelbar, nachdem die Taube mit einer bestimmten Ration von Normalfutter von bekannter Zusammensetzung (Weizen) ins Lebendgleichgewicht gebracht war, nun eine in harte Körner- oder Pillenform gebrachte Mischung folgen, die, mit Präcision dargestellt, genau die Zusammensetzung des vorher genossenen Futters hatte, nur mit dem Unterschiede,

Digitized by Google

dass statt Eiweissstoff (Kleber etc.) eine gleich grosse Menge von Pepton darin enthalten war.

Die Composition meines künstlichen Körner-(Pillen-) Futters will ich genau hier beschreiben, da die Erfolge der Fütterung nur unter genauer Kenntniss der Futterzusammensetzung werden beurtheilt werden können. Da, wie schon bemerkt, mehrere Wochen lang, bevor die erste Versuchsreihe begann, die Taube auf Weizenfutter eingewöhnt war und sich damit im Stoffgleichgewichte befand, so schloss die Construction der künstlichen Peptonnahrung an die Zusammensetzung des Weizens an. Ich habe den Weizen natürlich nicht nochmals analysirt, sondern nur im lufttrocknen Zustande davon Wasserbestimmungen gemacht, um dann die Pillen auf denselben Grad des Wassergehalts bringen zu können. Ich habe die neuesten unter Neubauer's Leitung von Pillitz[1]) ausgeführten zahlreichen Weizenanalysen zu Grunde gelegt und darnach den künstlichen Peptonweizen zusammengesetzt.

Pillitz's Weizenanalysen ergaben im Mittel circa:

Feuchtigkeit	12,5	pCt.
Stärke	63,5	„
Asche	1,6	„
Fett	1,8	„
Zellstoff	2,7 bis 4,0	„
Eiweiss	10 „ 11,0	„
Dextrin, Zucker	2,2 „ 5,0	„
Extractstoffe	0,7 „ 3,5	„

Bei der künstlichen Zusammensetzung wurde statt Dextrin und Zucker arabisches Gummi genommen; statt der Extractivstoffe (die ja unbekannte Stoffe bedeuten) wurde der Stärkegehalt und die übrigen grösseren Zahlen abgerundet. Als Fett kam Olivenöl zur Anwendung. Man kam so zu einer Zusammensetzung wie die folgende:

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 11, 46.

Digitized by Google

Feuchtigkeit	12,6
Stärke	66,1
Asche	1,6
Fett	2,0
Zellstoff	3,5
Protein (Pepton)	10,2
Gummi	4,0
	100,0

Ueber die Materialien der Pillenkörper Folgendes: Die Stärke war käufliche und bei 100° getrocknet. Zur Darstellung von Cellulose wurde von grösseren Portionen Kleie das gröbere Pulver weggesiebt, das feinere mit Kalilauge in einer Schale erwärmt, wobei es kleisterartig wurde, in viel Wasser eingegossen, nach einigem Stehen die am Boden abgesetzte Kleie colirt, in Wasser gekocht, dann in Essigsäure oder auch Salzsäure gekocht, noch einmal mit Lauge und viel Wasser, endlich mit Alkohol und Aether behandelt. Die so erschöpfte Cellulose ist N-frei, dunkelbraun gefärbt und stellt eine zerreibliche, aus Schuppen bestehende geruchlose Masse dar. Die Asche war durch Verkohlen von Weizen dargestellt. Eine grössere Portion von Weizen wurde in einer eisernen Schale verkohlt, fein gerieben, dann in kleinen Portionen im Porcellantiegel stark ausgeglüht und mit Wasser ausgekocht, welches also die löslichen Aschebestandtheile aufnahm. Darauf wurde das Kohlenpulver getrocknet, nochmals ausgeglüht, nun mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung mit Soda neutralisirt und gefällt. Der Niederschlag, im Wesentlichen Erdphosphate enthaltend, wurde abfiltrirt und mit dem zur Staubtrockne eingedampften wässrigen Auszug vereinigt.

Das Pepton war Fibrinpepton, das zu diesem Zwecke in grösserer Menge dargestellt war. Es ist begreiflich, dass dabei nicht in diesem Maasse Sorgfalt angewendet zu werden brauchte, als bei dem für die Analyse bestimmten Pepton. So wurde nämlich nicht entfettetes, sondern nur mit Alkohol ausgewaschenes Fibrin zur Verdauung verwendet, und die nach der Verdauung und Entfernung der

Digitized by Google

Neutralisationspräparate resultirende Lösung brachte man nicht auf den Dialysator, sondern engte stark ein und fällte mit Alkohol. Es konnte daher noch ein wenig Kochsalz in dem Pepton enthalten sein, ein Umstand, der für die Zwecke der hier angestellten Ernährungsversuche irrevelant war. Der weitaus grösste Antheil von Kochsalz wird aber durch die Alkoholfällung entfernt, denn das Kochsalz ist in Alkohol viel leichter löslich als Pepton, und selbst Alkohol von 85 pCt. löst noch stark Kochsalz auf. Das so gewonnene Pepton war nach dem Fällen mit Alkohol in Wasser klar löslich und seine wässrige Lösung wurde von Glaubersalz-Essigsäure nicht getrübt.

Die Ueberführung dieses Materials in Körner- oder Pillenform war leicht. Es wurden die löslichen Substanzen, also Pepton und Gummi, in etwas Wasser in einer grossen Reibschale gelöst, das Fett darin emulgirt, die Asche zugesetzt und endlich das Gemenge von Stärke und Cellulose nach obigem Verhältniss nach und nach eingetragen und das Ganze durchgeknetet. Mitunter wurde auch ein kleinerer Theil von der Stärke früher mit etwas Wasser zu einem dicken Kleister in der Wärme aufquellen gelassen und dann der Hauptmenge zugemischt; es wurde dadurch die Plasticität der Masse erhöht. Wenn durch passenden Wasserzusatz und tüchtiges Durchkneten die richtige Consistenz erreicht war, wurden daraus Körner von der Grösse kleiner Erbsen geformt, theils mittelst einer gewöhnlichen Pillenmaschine, theils, und zumeist, auch ohne diese, durch Formen der Paste zu dünnen Streifen und Zerschneiden derselben mit dem Messer.

Auf Sieben wurde dieses Peptonfutter lufttrocken gemacht; es hat sich gezeigt, dass mit kleinen Schwankungen schon von selbst darin derselbe Feuchtigkeitsgrad zurückblieb, wie in dem in demselben Raume aufbewahrten Weizen. Jedoch hat man es dabei nicht bewenden lassen, sondern es wurde nach ab und zu gemachten Wasserbestimmungen das Pillengewicht noch corrigirt durch zeitweises Hinstellen an einen lauen Ort. Wenn z. B. die getrockneten Materialien für 100 Grm. Pillen bestimmt

Digitized by Google

waren, so wurden die fertigen Pillen auf einer Wagschale an einem lauen Orte so lange liegen gelassen, bis sie nur 100 Grm. wogen; ausserdem wurde darin dann noch der Wassergehalt direct bestimmt und eventuell richtig gestellt.

Dieses künstliche Futter, welches also gleich war Weizen — Eiweiss + Pepton, konnte bei seiner körnerartigen Beschaffenheit leicht der Taube beigebracht werden ohne irgend einen Verlust. Später als sie daran gewohnt war, pickte sie dasselbe von selbst, wenn es in den Käfig gebracht wurde, quantitativ auf. Jeden Tag wurde die Taube in einem Tuche eingeschlagen gewogen und das Tuchgewicht, das immer dasselbe blieb, abgezogen. Die Wägungen der dabei ganz ruhig verhaltenden Taube sind bis auf $^1/_2$ Grm. genau, meist sogar auf $^1/_4$ Grm.

Zu Beginn der ersten Reihe, nach vorausgegangener Fütterung mit 12 Grm. Weizen pro Tag war das Lebendgewicht der Taube 337,0 Grm. Man wollte, um die Taube allmählich an das Futter zu gewöhnen, und die sonst leicht eintretende Diarrhoe zu verhüten, recht allmählich mit den Pillen steigen, und wurde dies namentlich an den späteren Reihen XV und XVI befolgt, in der Art, dass zu sinkendem Weizengewicht steigende Mengen Peptonpillen gesetzt wurden, bis endlich kein Weizen (kein Eiweiss), sondern nur Peptonfutter verabfolgt wurde.

Reihe I.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.
17. Febr. — 3. März 1873.	15 Tage.	6 Grm.	6 Grm.	335,8 Grm.

Auf diese Reihe folgte eine solche, bei der die Pillen wieder ganz weggelassen und wieder Normalfutter gegeben wurde.

Reihe II.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
4.—19. März 1873.	15 Tage.	12 Grm.	0	333,0 Grm.	332—334.

Digitized by Google

Die folgende Reihe ist gleich der ersten, und also darin die Hälfte des Eiweisses des normalen Futters durch Pepton ersetzt.

Reihe III.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
20.—27. März 1873.	8 Tage.	6 Grm.	6 Grm.	335 Grm.	334,5—335,5.

Reihe IV wie II.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
28. März — 4. April 1873.	8 Tage.	12 Grm.	0	332,5 Grm.	331—333,5.

Reihe V wie I und III.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
5.—12. April 1873.	8 Tage.	6 Grm.	6 Grm.	329,8 Grm.	327—331,5.

Reihe VI.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
13.—17. April 1873.	5 Tage.	3 Grm.	9 Grm.	327,3 Grm.	327—327,5.

Reihe VII wie II und IV.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.
18.—27. April 1873.	10 Tage.	12 Grm.	0	328 Grm.

Die Taube hat die Peptonkörner gut vertragen, und sie haben ihr so gut wie Weizen angeschlagen; in Reihe I und III hat das Pepton so wohl ernährt, dass ein Plus im Körpergewicht gegenüber den Reihen II und IV mit blossem Weizen ersichtlich ist. Erst in Reihe V und VI wird das Lebendgewicht etwas kleiner, aber die unmittelbar darauf folgende Reihe VII mit Weizen allein, wobei keine bemerkenswerthe Hebung im Körpergewichte stattfand, zeigte, dass die Peptonernährung nicht Schuld war, sondern es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die schon ziemlich lange dauernde Gefangenschaft und die Laboratoriumsluft einer besseren Ernährung im Wege standen.

Digitized by Google

Die Taube bekam daher zur Erholung frische Luft, Freiheit und beliebig Weizen. Während dieser Zeit wurde wieder neues Peptonfutter[1]) dargestellt. Bei den folgenden Reihen betrug das Gewicht des täglichen Futters 14 Grm.

Reihe VIII. (Zur Feststellung des Gewichts bei 14 Grm. Weizen.)

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
12.—18. Mai 1873.	7 Tage.	14 Grm.	0	331,8 Grm.	331,5—333.

Reihe IX.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
19.—25. Mai 1873.	7 Tage.	7 Grm.	7 Grm.	331,9 Grm.	330—333.

Reihe X.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.
26.—30. Mai 1873.	5 Tage.	4 Grm.	10 Grm.	329,4 Grm.

Das raschere Steigen der Pillenmenge verursacht Diarrhoe, deshalb mit den Pillen wieder gesunken.

Reihe XI.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
31. Mai — 10. Juni 1873.	11 Tage.	6 Grm.	8 Grm.	332,0 Grm.	329—333.

Da in dieser Reihe XI an den ersten 2—3 Tagen noch die Folgen der Diarrhoe zu erkennen waren, wurde nun nur um 1 Grm. Pillen gestiegen.

Reihe XII.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
11.—14. Juni 1873.	4 Tage.	5 Grm.	9 Grm.	333,0 Grm.	332,5—334,0.

---

[1]) 170 Grm. Stärke bei 100° trocken; 25 Grm. Pepton; 8 Grm. Cellulose; 8,0 Grm. Gummi; 5,0 Grm. Oel; 2,6 Grm. Weizenasche. Diese Masse wurde nach dem Körnen auf 250 Grm. Pillen gebracht.

Digitized by Google

Reihe XIII.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
15.—19. Juni 1873.	5 Tage.	4 Grm.	10 Grm.	333,1 Grm.	332,0—334,2.

Auf diese Reihe XIII mit $^5/_7$ Pepton und $^2/_7$ Eiweiss in der Nahrung liess man nun wieder eine Reihe folgen ohne Pepton, bloss mit Weizen, um umgekehrt den Einfluss zu beobachten, nachdem von Reihe VIII bis XIII das Steigen des Peptons und die Verminderung des Eiweisses in der Nahrung ein Steigen des Körpergewichts erkennen liessen.

Reihe XIV.

Datum.	Dauer.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht im Mittel.	schwankend v.
20.—29. Juni 1873.	10 Tage.	14 Grm.	0	330,1 Grm.	334 am ersten Tage an sinkend bis 328 am 10. Tage.

Der Uebergang zum gleichen Gewichte reinen Weizens hat das Körpergewicht deutlich verringert.

Nach einer Periode der Ruhe, die hervorgerufen war durch die Nöthigung, einen neuen Vorrath von Peptonkörnern zu machen, wurde eine neue Reihe begonnen, dabei noch langsamer, aber stetig mit den Pillen gestiegen, mit dem Weizen gesunken, bis endlich nur mehr 2 Grm. $= {}^1/_7$ der ganzen Futtermenge an Weizen verabreicht wurden.

Reihe XV.

Datum.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht.
1873. 13.—17. Juli.	14 Grm.	0	329 Grm.
18.—21. „	10 „	4 Grm.	328 „
22.—23. „	9 „	5 „	330 „
24.—25. „	8 „	6 „	330,2 „
26. Juli.	7 „	7 „	330 „
27. „	6 „	8 „	330,5 „
28. „	5 „	9 „	332 „
29. „	4 „	10 „	332 „
30. „	3 „	11 „	332,5 „
31. Juli — 3. Aug.	2 „	12 „	332 „

Digitized by Google

Noch eclatanter als in den früheren Reihen zeigt sich in dieser letzten die Brauchbarkeit des Peptons zur Ernährung und seine Fähigkeit, die Eiweissstoffe des Weizens zu substituiren. Von vornherein liess sich im besten Falle erwarten, dass das Pepton eben so viel leistet als Eiweiss; aber weit mehr als dies zeigte sich, indem das Körpergewicht nicht nur gleich blieb, sondern zunahm. Auf Kosten der Kohlehydrate konnte dies nicht geschehen, denn diese waren in den Pillen quantitativ und qualitativ dieselben als im Weizen. Die absolute Nahrungsmenge war auch nicht grösser, denn der Wassergehalt der Pillen war controlirt. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass das Pepton viel besser im Darme ausgenutzt wird, als das unlösliche Eiweiss, das erst den Peptonisirungsprocess durchzumachen hat, und von dem sich leicht ein kleiner Antheil dieser Löslichwerdung entziehen kann. Ich glaube, dass, wenn man einmal durch das Experiment auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden ist, nichts natürlicher erscheinen kann.

Es wurde deshalb das merkwürdige Resultat noch einmal durch eine längere Reihe bekräftigt, wieder mit einer neuen, aber gleich wie vorher dargestellten Portion Peptonpillen. Um bezüglich des Feuchtigkeitsgrades des Futters versichert zu sein, wurde mitten in der Reihe, nachdem schon im Beginne der Wassergehalt controlirt war, nochmals eine Wasserbestimmung gemacht; es fanden sich in den Pillen 11 %, im Weizen 10,5 % Wasser.

Reihe XVI. (Mit je 13 Grm. Futter.)

	Datum.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht.
1874.	12.—18. Januar.	13 Grm.	0	360,5 Grm.
	19.—24. „	11 „	2 Grm.	360,5 „
	25.—28. „	10 „	3 „	360,0 „
	29. Januar.	9 „	4 „	360,0 „
	30. „	8 „	5 „	360,0 „
	31. „	7 „	6 „	361,0 „
	1. Februar	6 „	7 „	361,0 „
	2. „	6 „	7 „	362,0 „

Digitized by Google

Datum.	Weizen.	Pillen.	Lebendgewicht.
1874. 3. Februar.	5 Grm.	8 Grm.	363 Grm.
4. „	4 „	9 „	362 „
5. „	3 „	10 „	362,5 „
6. „	2 „	11 „	363 „
7. „	13 „	0 „	365,2 „
8. „	13 „	0 „	
9. „	2 „	11 „	364 „
10. „	2 „	11 „	367 „
11. „	2 „	11 „	368,1 „
12. „	1 „	12 „	369 „
13. „	0 „	12,5 „	372 „
14. „	0 „	12,5 „	369 „ [1]
15. „			366 „
16. „			372 „
17. „			368 „
18. u. 19. Febr.			366 (Mittel)
20.—22. „			365,5 „
23.—26. „	von nun an täglich		365,5 „
27. u. 28. „			363,0 „
1. März.	13 Grm. Weizen.		365 „
2. „			364 „
3. „			363,5 „
4. u. 5. März.			361 „
6.— 8. „			360 „
9.—10. „			359 „ [2]

Die Durchsicht dieser Zahlen lässt ein zusammenstimmendes Verhalten derselben zu den früheren erkennen. Nachdem durch 6 Tage bei Normalfutter das Körpergewicht 360,5 war, und dieses Gewicht constant bleibt bei dem langsam ansteigenden Austausch von Weizen gegen Pillen, fängt nach 3 Wochen (2. Februar), als mehr als die Hälfte des Weizens durch Peptonpillen ersetzt worden war, das Körpergewicht langsam zu steigen an, kommt auf 362 und 363 und dieses Steigen setzt sich fast proportional der Menge des Peptons fort. Als am 7. und 8. Januar mit einem Ruck plötzlich Pepton ausgesetzt und die gleiche

---

[1]) Am 14. hatte die Taube einige Pillen zerstreut und aus dem Käfig geworfen, was sonst nie vorgekommen ist; daher der Abfall am 15.

[2]) Von nun an bleibt das Gewicht der Taube um 357 Grm. herum.

Digitized by Google

Gewichtsmenge Weizen gegeben wurde, war richtig am nächsten Tage, 9. Januar, das Körpergewicht um ein Geringes gesunken, hob sich aber sofort und nun rapid bei der steigenden Menge von Pillen. Das Maximum des Körpergewichts wird am 12.—14. erreicht bei ausschliesslicher Fütterung mit Peptonpillen, wobei sogar an 2 Tagen je $^1/_2$ Grm. an Futtergewicht ausfiel. Als nunmehr wieder und bleibend auf 13 Grm. Weizen zurückgegangen wurde, fiel das um mehr als 10 Grm. (= 3 %) durch die Peptonfütterung erhöhte Körpergewicht wieder langsam ab und erreichte nach 3 Wochen die ursprüngliche Grösse von 360 Grm. wieder, von der ausgegangen wurde. Später sieht man das Gewicht noch etwas sinken, bis es endlich auf circa 357 angelangt ist. Es ist dies leicht begreiflich; der Darmcanal der Taube war an die leicht aufsaugbare, schon vor der Einverleibung, der Verdauungsarbeit unterworfen gewesenen Eiweissnahrung gewöhnt, resp. dadurch verwöhnt, so dass er nun das rohe, schwerer zugängliche Körnerfutter nicht mehr so vollständig auszunutzen vermochte. Das Pepton aber war für die Taube Eiweissnahrung.

Die gesammten Reihen zeigen so klar den hohen Werth des Peptons, dass ich sie glaubte abschliessen zu dürfen, wenigstens in der Form, und bei der Thierspecies, bei der sie angestellt worden sind. Obwohl nicht zu erwarten ist, dass im Säugethierchemismus das Pepton eine weniger wichtige Rolle spielen sollte, so habe ich gleichwohl den Wunsch, auch an einem solchen Thiere analoge Versuche anzustellen.

Kehren wir nun zu der Ausgangsfrage zurück, zu jener, welche um die Peptone sich dreht, seit man sie kennen gelernt hat, so stehen die Sachen folgendermaassen. Man hat, wie schon Eingangs erwähnt, zuerst nur dem der Peptonbildung verfallenen Eiweissantheil die Möglichkeit zugeschrieben, Bestandtheil des Säftestromes zu werden. Es schloss dies die Folgerung in sich, dass die Verwerthung der Eiweissstoffe ein complicirter Vorgang sei, ein Process, bei dem erst auf einem Umwege das genossene

Digitized by Google

Eiweiss im Körper das wieder werden kann, was es schon vor der Einverleibung war. Dieser Vorgang in seiner unteleologischen Art hat Viele nicht angesprochen, und es scheint fast, als habe man es vermieden, davon zu sprechen, oder gar ein decidirter Anhänger derselben sein wollen. Da kamen dann die Versuche zu Tage, welche die directe Aufnahme unpeptonisirten Eiweisses zeigen sollten, und nun hielt man den Peptonzirkel wenigstens von einigen Seiten stillschweigend oder offen für abgethan. Namentlich hat sich am energischsten Brücke (l. c.) gegen die damalige Peptontheorie, nunmehrige thatsächliche Umwandlung, ausgesprochen nnd er glaubte, wie es scheint, fast, dass ausschliesslich nur unpeptonisirtes Eiweiss im Körper zur Anbildung komme, wie aus der Frage erhellt: „wäre es nun nicht aber möglich, dass so viele Eiweisskörper resorbirt würden, dass die Ernährung ihren Gang ginge, auch wenn sich aus den Peptonen nichts regenerirte, nichts reconstruirte?“

Wie man aber aus den obigen Ernährungsreihen sieht, hat die ältere Meinung, die so schwer an Mann kommen wollte, das Richtige getroffen. Ich will ganz absehen von der Ansicht, ob gerinnbares Eiweiss resorbirt wird, ob diese Menge nur ganz klein oder ob sie recht bemerklich ist, es hat dies für die Bedeutung der Peptone weiter keinen Einfluss; aber so viel möchte ich bemerken, dass die Peptonbildung in Procenten der genossenen Eiweissmenge ausgedrückt nicht gering sein kann, denn sie scheint im grössten Theile des Darms und in den Geweben (Eichwald) stattzufinden.

Bleiben wir nun bei diesem der Peptonbildung verfallenen Antheil des Nahrungseiweisses, so müssen wir sagen, dieses Pepton ist noch ein eiweissersetzendes ungespaltenes, für den Organismus werthvolles und verwerthbares „Proteïn“molekül; das Pepton ist ein zu Eiweiss reconstruirbares, organisationsfähiges Verdauungsproduct.

Aber noch ein anderes als wissenschaftliches, ein praktisches Interesse folgt aus der Regenerirung des leicht

Digitized by Google

löslichen, gummiartigen Peptons zu Eiweiss, ich meine dessen Verwerthung in der Therapie von Verdauungskranken. Die wohlthätige Medicamentation Leube's findet darin ihre letzte Begründung.

Thermochemische Untersuchungen;[1])

von

Julius Thomsen.

XIV. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods.

In diesem Abschnitte werde ich meine Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung und Zersetzung folgender Körper mittheilen, nämlich die unterchlorige Säure, die Chlorsäure, die Bromsäure, die Jodsäure und die Ueberjodsäure. Meine Untersuchung über die Bildung der Wasserstoffsäuren dieser drei Grundstoffe habe ich schon früher im XI. Abschnitte (Pogg. Ann. 148, 202) mitgetheilt.

A. Die unterchlorige Säure.

1. Die unterchlorige Säure ist als Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger Körper, welcher in grosser Menge von Wasser absorbirt wird. Die Wärmetönung bei der Absorption in Wasser habe ich folgendermaassen bestimmt. In einem etwa 3 Meter langem Glasrohre wurde Quecksilberoxyd mit trocknem Chlorgas zer-

---

[1]) Die ersten 13 Abschnitte dieser Untersuchungen enthalten meine Arbeiten über die einfache, doppelte und partielle Zersetzung, die Neutralisationsphänome der Säuren und der Basen, die specifische Wärme der Lösungen, die Affinität des Wasserstoffs zu den Metallerden und über die Oxydationsmittel; sie befinden sich in Pogg. Ann. der Physik und Chemie **138**, 65, 201 u. 497, **139**, 193, **140**, 88 u. 497, **142**, 337, **143**, 354 u. 497, **148**, 177 u. 368, **150**, 31 u. **151**, 194.

Digitized by Google

setzt und die gebildete unterchlorige Säure in's Wasser des Calorimeters geleitet. Dieses bestand aus einer etwa 500 Gramm Wasser fassenden Platinakugel, die, in gewöhnlicher Art mit Thermometer- und Rührvorrichtung versehen, in dem inneren Raume des Calorimeters gestellt wurde. Die vollständige Absorption des Gases durch's Wasser zeigte, dass kein Chlor in ungebundenem Zustande aus der mit Quecksilberoxyd gefüllten Röhre heraustrat. Die Quantität der absorbirten Säure wurde in folgender Art bestimmt. Es wurde eine gewisse Menge mit Salzsäure versetzter Zinnchlorürlösung von bekannter Concentration abgewogen, alsdann ein zur völligen Oxydation unzureichendes Gewicht der Lösung der unterchlorigen Säure hinzugesetzt, und endlich der Ueberschuss der Zinnchlorürlösung durch eine Manganlösung von ebenfalls bekannter Stärke bestimmt. Die Concentration der benutzten Lösungen war die folgende:

$$Sn Cl^2 . Cl^2 H^2 Aq = 7557 \text{ Gr.} = a$$
$$Mn^2 O^8 K^2 Aq = 5.10844 \text{ Gr.} = 5c.$$

In den folgenden Tafeln bezeichnet

α das Gewicht der Zinnlösung in Grammen,
β „ „ der Lösung von unterchloriger Säure,
γ „ „ der Manganlösung,

welches zur Bestimmung der Concentration der gebildeten Lösung von unterchloriger Säure benutzt wurde. Aus den genannten 5 Grössen berechnet sich nun dasjenige Gewicht der im Calorimeter erhaltenen Lösung, welches einem Molekül Cl_2O entspricht, durch die Formel

$$m = \frac{2\beta}{\frac{\alpha}{a} - \frac{\gamma}{c}}.$$

In den Versuchen variirt m von 11577 bis 16994 Gr. Da ein Molekül $Cl_2O = 87$ Gr., war demnach in den verschiedenen Versuchen von 2,6 bis 3,8 Gr. unterchlorige Säure absorbirt.

In der folgenden Tafel bezeichnet nun

Digitized by Google

T die Temperatur der Luft,
t_a „ „ des Wassers vor der Absorption,
t_b „ „ „ „ nach der Absorption,
R die berechnete Absorptionswärme pro Molekül.

Da die Wassermenge 500 Gr. und der Wasserwerth der Platinkugel mit Utensilien 6 Gr. beträgt, berechnet sich die Wärmetönung pr. ein Molekül Cl_2O durch folgende Formel:

$$R = (t_b - t_a)\,(m - 87)\left(1 + \frac{6}{500}\right),$$

indem 87 das Gewicht des Moleküls Cl_2O ist. Das Detail der Versuche ist folgendes.

(Cl^2O, Aq)

No.	T	t_a	t_b	α	β	γ	R
586	18°,5	18°,230	18°,785	30,38 30,69	29,77 29,61	5,58 6,27	9496°
587	18,3	17,900	18,710	30,33 31,18	19,35 20,04	7,21 7,19	9420
588	18,9	18,485	19,228	30,48 30,61	19,88 20,11	9,37 9,20	9372
589	17,6	17,330	18,060	30,15 30,47	19,94 20,00	9,75 10,11	9471

Als Mittel aus diesen vier Bestimmungen wird demnach die Absorptionswärme des Anhydrids der unterchlorigen Säure pro Molekül

$$(Cl^2O, Aq) = 9440^c.$$

Von den bis jetzt untersuchten Gasen hat demnach nächst dem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff die unterchlorige Säure die grösste Absorptionswärme; sie liegt zwischen denjenigen des Ammoniaks (8435^c) und des Chlorwasserstoffs (17310^c) (siehe Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 713).

2. Im Abschnitt XIII (Pogg. Ann. **151**, 195) habe ich meine Untersuchung über die Bildung und Zersetzung

Digitized by Google

der unterchlorigen Säure in wässriger Lösung mitgetheilt. Zwei Versuchsreihen wurden angestellt; in der einen wurde die Säure gebildet, indem eine wässrige Lösung von Natronhydrat durch Chlor zersetzt wurde; das Resultat war

$$(2\overline{Na}Aq, 2Cl)\ ^{1}) = 24647^{c};$$

in den anderen Versuchen wurde die Säure zersetzt, indem wässrige Lösungen von unterchloriger Säure und Jodwasserstoff auf einander reagirten; das Resultat war

$$(ClOHAq, 2HJAq) = 51537^{c}.$$

Aus diesen Werthen berechnet sich, wie l. c. besprochen, die Wärmetönung bei der Bildung der unterchlorigen Säure in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff zu

$$(Cl, O, H, Aq) = \begin{cases} 1. \text{ Versuchsreihe } 29963^{c} \\ 2. \quad \text{„} \quad 29793 \\ \text{Mittel } 29878^{c} \end{cases}$$

Da nun ferner

$$(Cl^2, O, Aq) = 2(Cl, O, H, Aq) - (H^2, O),$$

und da meine Neutralisationsversuche mit unterchloriger Säure und Natron l. c. für 1 Mol. Natronhydrat 9980^{c} gegeben haben, erhält man folgende Endresultate:

Unterchlorige Säure.

(Cl^2, O)	$= -18040^{c}$	gasförmiges Anhydrid.
$(Cl^2 O, Aq)$	$= +\ 9440$	Absorptionswärme.
(Cl^2, O, Aq)	$= -\ 8600$	
(Cl, O, H, Aq)	$= +29880$	
$(ClOHAq, NaOHAq)$	$= +\ 9980$	Neutralisation.
$(2\overline{Na}Aq, Cl^2, O)$	$= +11360$	

Die Affinität zwischen Chlor und Sauerstoff ist in der unterchlorigen Säure negativ; d. h. die beiden Körper können sich nicht direkt mit einander verbinden. Die Darstellung der Verbindung geschieht deshalb, indem man

---

[1]) Es bezeichnet der Strich über dem Radikal ein Partikel Hydroxyl; es ist demnach $\overline{Na} = NaOH$, $\overline{Cl} = ClOH$ u. s. w. (vergl. Pogg. Ann. **143**, 521).

Digitized by Google

Chlor auf eine Sauerstoffverbindung wirken lässt. Alsdann ist die starke Affinität des Chlors zum elektronegativen Bestandtheile der Verbindung diejenige Quelle, welche die Arbeitsmenge liefert, die nöthig ist, theils um die Sauerstoffverbindung zu zersetzen, theils um den sich entbindenden Sauerstoff mit dem Chlor zu verbinden. Aber die Darstellung erfordert Vorsicht; es muss die Temperatur der reagirenden Körper eine niedrige sein, denn sonst trennen sich die beiden Bestandtheile des Anhydrids unter bedeutender Wärmeentwickelung. Es gilt in der Chemie ein Gesetz des kleinsten äusseren Effekts, nach welchem, wenn mehrere Processe zwischen Körpern ihren Bestandtheilen zufolge möglich sein könnten, derjenige Process bei niederer Temperatur verläuft, welcher der geringsten Wärmeentbindung entspricht. Deutlich zeigt sich dieses Gesetz in der Wirkung des Chlors auf die Kalilösung, wodurch sich je nach der Temperatur und Concentration unter steigender Wärmetönung unterchlorige Säure, Chlorsäure oder Sauerstoff bildet, oder in der Wirkung der Metalle, z. B. des Bleies, auf Schwefelsäure, wodurch je nach Temperatur und Concentration sich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel oder schweflige Säure aus den Bestandtheilen der Säure abtrennt. Die Phänomene des status nascendi erklären sich grösstentheils in ähnlicher Art.

B. Die Chlorsäure.

3. Die Bildungswärme der Chlorsäure habe ich sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege bestimmt; erstere Bestimmung wurde durch Zersetzung des chlorsauren Kali in der Hitze, letztere durch Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure durchgeführt.

Die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei höherer Temperatur habe ich vor mehr als 20 Jahren im Calorimeter untersucht. Es wurde die Erwärmung mittelst Wasserstoff hervorgebracht. Um möglichst alle Fehler zu eliminiren, wurde in besonderen Versuchen diejenige Temperatur-

Digitized by Google

erhöhung des Calorimeters bestimmt, welche durch Verbrennung desselben Quantums Wasserstoff hervorgebracht wurde, als dasjenige, welches in den Versuchen verbrannt wurde, in welchen chlorsaures Kali durch die Wärme des brennenden Wasserstoffs zersetzt wurde, und in welchen sich die dieser Zersetzung entsprechende Wärmetönung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs hinzuaddirt. Durch Subtraction der Temperaturerhöhung in den beiden Versuchsreihen resultirt diejenige, welche der Zersetzung des chlorsauren Kalis entspricht. Es bezeichnet in der folgenden Tafel

T die Temperatur der Luft,
t_a „ „ des Calorimeters vor dem Versuche,
t_b „ „ „ „ nach dem Versuche,
c das Gewicht des entwickelten Sauerstoffs in Grammen,
d die der Zersetzung entsprechende Temperaturerhöhung,
R das Resultat auf ein Mol. chlorsaures Kali berechnet.

(KCl, O^3)

No.	T	t_a	t_b	$t_b - t_a$	d	c	R
590	22°,0	20°,835	23°,150	2°,315	—	—	—
591	21,5	20,014	22,325	2,311	—	—	—
592	21,0	19,500	22,025	2,525	0,212	1,810	9547°
593	21,5	20,075	22,700	2,625	0,312	2,575	9880

In den beiden ersten Versuchen wurde nur Wasserstoff verbrannt; die Temperaturerhöhung betrug im Mittel 2°,313. In den beiden letzten Versuchen ist die Temperaturerhöhung wegen der Zersetzung des chlorsauren Kalis um 0°,212 und 0°,312 höher. Da nun der Wasserwerth des Calorimeters 1700 Grm. beträgt, wird das Resultat pro Molekül $KClO_3$ folgendes:

$$R = -(ClK, O^3) = \frac{1700 \cdot d \cdot 3 \cdot 16}{c} = 9713^c.$$

Es zersetzt sich demnach das chlorsaure Kali in Sauerstoff und Chlorkalium unter Entwickelung von etwa 9700 Wärmeeinheiten.

Digitized by Google

Die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen. Das Salz wird geschmolzen, abgekühlt, fein zerrieben und mit ausgeglühtem Eisenoxyd gemischt; wird diese Mischung schwach erwärmt, dann entsteht plötzlich ein Glühen, welches die ganze Masse durchfährt, indem sich der Sauerstoff entwickelt. Eben eine solche Mischung wurde im Calorimeter benutzt, weil das chlorsaure Kali für sich allein nur langsam zersetzt wird.

4. Aus der Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis berechnet sich die Bildungswärme der Chlorsäure in wässriger Lösung in folgender Art. Das chlorsaure Kali kann man sich in zweierlei Art gebildet denken; erstens durch direkte Verbindung der Bestandtheile K, Cl und O^3; zweitens indem sich erst Kalihydrat und Chlorsäure in wässriger Lösung bilden, dann die Neutralisation und zuletzt die Auskrystallisation des Salzes stattfindet. Die Summe der Wärmetönungen muss in beiden Fällen gleich gross werden, uud es ist deshalb

$$(K^2, Cl^2, O^6) = (K^2, O, Aq) + (Cl^2, O^5, Aq) + (2\overline{K}Aq, Cl^2O^5Aq) - 2(KClO^3, Aq).$$

Ebenso lässt sich das Chlorkalium einerseits direkt gebildet denken, andrerseits aus der Säure und der Basis, und man erhält, da die Wärmetönung gleich gross wird, folgende Gleichung:

$$(K^2, Cl^2) = (K^2, O, Aq) + 2(Cl, H, Aq) + 2(\overline{K}Aq, HClAq) - 2(KCl, Aq) - (H^2, O).$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen fällt das Glied (K^2, O, Aq) hinweg; die linke Seite der Gleichung wird der oben gefundene Werth für die Zersetzuugswärme des chlorsauren Kalis

$$2(K, Cl, O^3) - 2(K, Cl) = -2 \cdot 9713^c.$$

Die übrigen Glieder sind alle bekannt mit Ausnahme von (Cl^2, O^5, Aq), welches die gesuchte Grösse ist, und ($KClO^3$, Aq) d. h. die Lösungswärme des chlorsauren Kalis, welche ich durch folgende Versuche bestimmt habe. In jedem Versuche wurde $^1/_{12}$ Mol. $KClO_3$ in 600 Grm. Wasser gelöst;

Digitized by Google

der Wasserwerth des Calorimeters betrug 7 Grm. und das Resultat wird demnach

$$R = (t_b - t_a) \cdot 607 \cdot 12.$$

Die Resultate der einzelnen Versuche sind die folgenden:

No.	T	t_a	t_b	$(KClO^3, Aq)$
594	19°,0	19°,928	18°,550	— 10051°
595	19,0	19,700	18,320	— 10037

Nach meinen publicirten Versuchen sind nun alle Glieder bekannt; die zu benutzenden Werthe sind die folgenden:

$(K\,Cl, Aq)$	= — 4440	Versuch No. 133 ff.
$(K\,Cl\,O^3, Aq)$	= — 10044	„ „ 594
$(2\overline{K}Aq, Cl^2O^5Aq)$	= 27520	„ „ 394
$2(\overline{K}Aq, ClHAq)$	= 27500	„ „ 369
(H^2, O)	= 68357	„ „ 507
(Cl, H, Aq)	= 39315	„ „ 487

Die Berechnung führt nun zu dem Werthe

$$(Cl^2, O^5, Aq) = -20381°$$

und da ferner

$$(Cl^2, O^5, Aq) + (H^2, O) = 2(Cl, O^3, H, Aq)$$

resultirt für das Hydrat in wässriger Lösung

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23988°.$$

Ich werde auf diese Werthe unten zurückkommen.

5. Die Bildungswärme der Chlorsäure habe ich ferner auf nassem Wege durch Reduction der Säure mittelst schwefliger Säure gemessen. Die Reduction verläuft sehr langsam, und es vergehen etwa 15 Minuten, bevor das Thermometer sein Maximum erreicht hat. Ich habe aber kein anderes Reductionsmittel benutzen können, denn Zinnchlorür oder Eisenchlorür reduciren nicht die Chlorsäure in verdünnter Lösung.

Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt: eine wässrige Lösung von Chlorsäure bestimmter

Digitized by Google

Concentration wurde mit einer zur vollständigen Reduction der Chlorsäure nöthigen Quantität wässriger schwefliger Säure versetzt und die Wärmetönung gemessen. Die resultirende Temperatur wird wie bei allen derartigen Versuchen aus einer Reihe von Beobachtungen von 2 bis 2 Minuten berechnet. Die Versuche sind die folgenden:

$(ClO^3HAq, 3SO^2Aq)$

	No. 596	597	598
a Wasserwerth der Lösung A	450	450	360 Grm.
b Wasserwerth der Lösung B	450	450	540
n Quantität der Chlorsäure	$^1/_{48}$ Mol.	$^1/_{48}$ Mol.	$^1/_{60}$ Mol.
T Temperatur der Luft	18°,2	18°,2	18°,4
t_a Temperatur der Lösung A	18,800	18,435	18,210
t_b Temperatur der Lösung B	17,920	16,600	18,280
t_c Temperatur der Mischung	23,057	22,281	22,068
R das Resultat pr. Mol. ClO^3H	204384	207408	207180°

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{n}[(t_c - t_a)a + (t_c - t_b)(b + 8) - 10^c]$$

Das Mittel aus den drei Versuchen ist

$$(ClO^3HAq, 3SO^2Aq) = 206324^c.$$

Bei der Reaction bildet sich für jedes zersetzte Mol. der Chlorsäure ein Mol. Chlorwasserstoffsäure und drei Mol. Schwefelsäure; es ist demnach

$$(Cl, H, Aq) + 3(SO^2Aq, O) - (Cl, O^3, H, Aq) = 206324^c.$$

Nach meinen publicirten Versuchen ist nun

$(SO^2Aq, O) = 63634^c$ Versuch No. 526 ff.
$(H, Cl, Aq) = 39315$ „ „ 487

und es resultirt demnach als Wärmetönung bei der Bildung des Chlorsäurehydrats in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23893^c.$$

Digitized by Google

Dieser Werth stimmt gut mit dem auf trocknem Wege erhaltenen, und der Mittelwerth 23940^c muss der Wahrheit sehr nahe liegen, und bildet die Grundlage der folgenden Zahlen.

Für die Chlorsäure und das chlorsaure Kali erhalten wir demnach folgende Werthe:

Chlorsäure.	(Cl^2, O^5, Aq)	$= -20480^c$	
	(Cl, O^3, H, Aq)	$= +23940$	
	$(\overline{K}Aq, ClO^3HAq)$	$= +13760$	Neutralisationswärme.
	(KCl, O^3)	$= -9770$	Der Mittelwerth beider Bestimmungen.
	(K, Cl, O^3)	$= +95840$	Kryst. ClO_3K aus den Elementen gebildet.[1])
	$(KClO^3, Aq)$	$= -10040$	Lösungswärme des Salzes.
	$(HClAq, O^3)$	$= -15380$	Oxydation vom HCl in wässriger Lösung.
	$(KClAq, O^3)$	$= -15370$	Oxydation vom KCl in wässriger Lösung.

Meine Bestimmung der Bildungswärme der Chlorsäure weicht sehr stark von derjenigen des Hrn. Favre (Journ. pharm. et chim. XXIV, 316) ab, indem ich für die Reaction (Cl^2, O^5, Aq) den Werth -20480^c, während Hr. Favre den Werth -130470^c gefunden hat, d. h. etwa 6 Mal so gross. Hr. Favre hat seine Bestimmung mit dem Quecksilbercalorimeter durchgeführt, indem eine concentrirte Kalilösung mittelst Chlor zersetzt wurde; dass seine Bestimmungen entweder in der Messung der Wärme oder in den Principien für die Berechnung einen Irrthum enthalten, ist zweifellos; denn meine Zahl ist nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmend gefunden.

6. Die Bildung der Chlorsäure aus ihren Bestandtheilen, Chlor und Sauerstoff würde demnach ebenso wie diejenige der unterchlorigen Säure von einer starken Wärmeabsorption begleitet sein; denn für die Reaction (Cl^2, O^5, Aq) d. h. für die Bildung eines Molekül Cl^2O^5 in

[1]) Diese Zahl stützt sich auf eine später zu veröffentlichende Bestimmung der Bildungswärme von Chlorkalium und seinen Bestandtheilen, d. h. $(K, Cl) = 105610^c$.

Digitized by Google

wässriger Lösung haben wir oben den Werth — 20480° gefunden. Die Chlorsäure bildet sich aber nicht direkt, sondern eben so wie die unterchlorige Säure, bei der Reaction von Chlor auf eine starke Basis; wir wollen nun diese Reaction etwas näher in's Auge fassen.

Bei der Reaction von Chlor auf Kalihydrat in wässriger Lösung kann die Bildung der Chlorsäure durch folgende Reaction stattfinden:

$$6\,KOHAq + 6\,Cl = 5\,KClAq + ClO_3KAq + 3\,H_2O.$$

Die dieser Reaction begleitende Wärmetönung ist nun aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$\begin{array}{cccccc} 5(H, Cl, Aq) & + & 5(\overline{K}Aq, HClAq) & + & (Cl, O^3, H, Aq) \\ 196575^c & + & 68750^c & + & 23940^c \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} + & (\overline{K}Aq, ClO^3HAq) & - & 3(H^2, O) & = R \\ + & 13760^c & - & 205080 & = R \end{array}$$

Die erste Linie enthält die speciellen Reactionen, die zweite Linie die ihnen entsprechenden Wärmetönungen; es wird demnach

$$R = (6\,KOHAq, 6\,Cl) = 97945^c, \text{ wenn } KO^3Cl \text{ gebildet wird.}$$

Die Reaction ist demnach der Erfahrung gemäss von einer bedeutenden Wärmeentbindung begleitet.

Betrachten wir demnach die Reaction, wenn sich unterchlorigsaures Kali bildet; die Reaction ist alsdann für die nämliche Chlormenge folgende:

$$6\,KOHAq + 6\,Cl = 3\,KClAq + 3\,KOClAq + 3\,H_2O,$$

und die entsprechende Wärmetönung wird

$$\begin{array}{cccccc} 3(H, Cl, Aq) & + & 3(\overline{K}Aq, HClAq) & + & 3(Cl, O, H, Aq) \\ 117945^c & + & 41250^c & + & 89640^c \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} + & 3(\overline{K}Aq, ClOHAq) & - & 3(H^2, O) & = R' \\ + & 29940^c & - & 205080^c & = R' \end{array}$$

Es ist hier die Neutralisationswärme des Kalisalzes gleich derjenigen des Natronsalzes gesetzt, was überall sich bestätigt. Das Resultat ist alsdann

$$R' = (6\,KOHAq, 6\,Cl) = 73695^c, \text{ wenn } KOCl \text{ gebildet wird,}$$

Digitized by Google

oder für jedes Molekül Chlor 24565°, während der direkte Versuch No. 558 ff. 24647° gezeigt hat und der indirekte 24477° (siehe § 2). Auch bei dieser Reaction findet eine starke Wärmeentbindung statt, aber sie ist geringer als im ersten Falle.

Wenn 3 Moleküle Chlor auf Kalilösung reagiren, ist alsdann die Wärmetönung, wenn sich

chlorsaures Kali bildet	97945°
unterchlorigsaures Kali bildet	73695

Die Differenz dieser beiden Werthe ist 24250° und drückt diejenige Wärmemenge aus, welche sich entbindet, wenn die durch die letztere Reaction entstandene Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $3KCl + 3KOCl$ ist, sich in die durch die erste Reaction entstehende Flüssigkeit, die $5KCl + KO_3Cl$ enthält, umsetzt; oder es ist 24250° die Wärmeentbindung, welche der Zersetzung von 3 Mol. KOCl in 2KCl und KO_3Cl in wässriger Lösung entspricht.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Wärmetönungen der beiden besprochenen Reactionen sich wie 4:3 verhalten, denn es ist

$$97945 = 4 \cdot 24486$$
$$73695 = 3 \cdot 24565.$$

Es ist dieses ein ferneres Beispiel der von mir sehr oft nachgewiesenen einfachen Relationen in den Wärmetönungen verwandter Reactionen.

Eine Zersetzung des in Wasser gelösten Kalihydrats durch Chlor in der Art, dass sich Chlorkalium und Sauerstoff bildete, findet unter gewöhnlichen Umständen nicht statt; aber eine ähnliche Reaction, nämlich die Entwickelung von Sauerstoff bei der Wirkung von Chlor auf Kalkmilch, welche mit etwas Chlorkalk versetzt ist, wurde schon früher beobachtet. Einer solchen Zersetzung, in welcher sich 6 Mol. KOHAq und 3 Mol. Cl_2 in 6KCl und O_3 umsetzten, würde nach dem mitgetheilten Zahlenwerthe einer Wärmeentbindung von

$$97945° + 15370° = 113315°$$

entsprechen, indem $-(KClAq, O^3) = 15370°$.

Digitized by Google

Wir erhalten demnach für die drei Reactionen von 3 Mol. Chlor auf 6 Mol. Kalihydrat, je nachdem der Sauerstoff als $3ClOK$, ClO^3K oder O^3 auftritt, folgende Wärmemengen:

wenn $3ClOK$ gebildet wird, 73695^c
„ ClO_3K „ „ 97945
„ O_3 „ „ 113315.

Da diese Reactionen nach einander bei steigender Temperatur und Concentration eintreten, haben wir hier ein Beispiel der oben besprochenen Gesetze des kleinsten äusseren Effekt, indem sich hier bei niederer Temperatur und Concentration derjenige Process vollzieht, welcher der geringsten Wärmeentbindung entspricht.

C. Die Bromsäure.

7. Ueber die Wärmetönung bei der Bildung der Bromsäure liegen keine älteren Versuche vor. Ich habe die Bromsäure auf nassem Wege untersucht, und zwar, indem ich die Säure mittelst Zinnchlorür reducirte. Die Reduction verläuft sehr glatt. Die benutzte Zinnchlorürlösung enthielt 4 Mol. Chlorwasserstoff für jedes Molekül Zinnchlorür; die Concentration der Lösungen war

$SnCl^2Cl^4H^4Aq$ = 9250 Grm. Lösung B.
BrO^3HAq = 22630 „ „ A.

In jedem Versuche wurde $^1/_{55}$ Mol. Bromsäure völlig zu Bromwasserstoff reducirt; in dem ersten Versuche wurde $^1/_{18}$ und im zweiten $^1/_{17}$ Mol. der Zinnlösung verwendet; es blieb demnach eine geringe Quantität Zinnlösung in Ueberschuss. Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

Digitized by Google

$(BrO^3HAq, 3SnCl^6H^4Aq)$

	No. 599	600
a Wasserwerth der Bromsäurelösung	409,1	409,1 Gr.
c „ „ gemischten Flüssigkeiten	896,1	925,9 „
T Temperatur der Luft	$18^0,6$	$18^0,6$
t_a „ „ Lösung A	18,975	19,020
t_b „ „ „ B	18,645	18,435
t_c „ „ gemischten Flüssigkeiten	23,074	22,854
R das Resultat pr. Mol. BrO^3H	212811	213586

In diesen Versuchen ist bei der Berechnung genau auf die specifische Wärme der Lösungen zu achten, weil der grosse Gehalt an Chlorwasserstoff den Wasserwerth hinabdrückt (vgl. Pogg. Ann. **151**, 215). Die Berechnung geschieht deshalb nach der Formel

$$R = 55[(t_b - t_a)a + (t_c - t_b)(c + 8)].$$

Das Mittel der beiden Versuche giebt

$$R = 213198^c.$$

Der chemische Process besteht in der Ueberführung des Sauerstoffs von der Bromsäure auf Zinnchlorid, und die Reactionsformel wird demnach

$$R = 3(SnCl^6H^4Aq, O) + (H, Br, Aq) - (H, Br, O^3, Aq).$$

Die Oxydationswärme des Zinnchlorürs habe ich nach drei verschiedenen Methoden gemessen (siehe Pogg. Ann. **151**, 204), sie beträgt 65746^c, und da die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure

$$(H, Br, Aq) = 28376^c \quad \text{Versuch No. 490 ff.}$$

wird durch Einführung dieser Werthe in die obige Gleichung

$$213198^c = 3 \cdot 65746 + 28376 - (H, Br, O^3, Aq),$$

wonach die Bildungswärme des Bromsäurehydrats in wässriger Lösung die folgende wird:

$$(H, Br, O^3, Aq) = 12416^c.$$

Digitized by Google

Da ferner

$$(Br^2, O^5, Aq) + (H^2, O) = 2(H, Br, O^3, Aq),$$

resultirt

$$(Br^2, O^5, Aq) = -43525^c.$$

Die Affinität des Sauerstoffs zum Brom ist demnach bedeutend geringer als diejenige zum Chlor, für welche ich oben — 20480° nachgewiesen habe. Dieses Resultat mag im ersten Anblick etwas überraschend erscheinen, denn man ist gewöhnlich geneigt, dem Brom eine grössere Affinität zum Sauerstoff beizulegen als dem Chlor, aber in der That ist die Affinität so gering, dass eine Lösung von Bromsäure sich nicht im Wasserbad concentriren lässt, ohne dass eine partielle Zersetzung stattfindet, während solches nicht mit der Chlorsäure der Fall ist.

Für die Bildung und Zersetzung der Bromsäure erhalten wir demnach folgende Werthe:

Bromsäure.	(Br^2, O^5, Aq)	$= -43520^c$	Bildung des Anhydrid in wässriger Lösung.
	(Br, O^3, H, Aq)	$= +12420$	Bildung der Säure aus den Elementen.
	$(BrHAq, O^3)$	$= -15960$	Oxydationswärme der BrH.
	$(\overline{K}Aq, BrO^3HAq)$	$= +13750$	Neutralisationswärme.

Die in den Berichten der Berl. chem. Gesellschaft **6**, 431 angegebenen, etwas abweichenden Werthe sind durch eine weniger genaue Bestimmung der Oxydationswärme des Zinnchlorürs veranlasst.

D. Die Jodsäure.

8. Meine Untersuchung über die Jodsäure habe ich schon früher (Pogg. Ann. **151**, 198) mitgetheilt. Es wurde die Bildungswärme der Säure in zweierlei Art bestimmt, einerseits durch Zersetzung der Jodsäure mittelst Jodwasserstoff, andrerseits durch Bildung der Jodsäure aus Jodwasserstoffsäure und unterchloriger Säure. Die Resultate waren:

Digitized by Google

$$(J, O^3, H, Aq) = \begin{cases} 55884^c \text{ nach der ersten Methode.} \\ 55542 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{zweiten} \quad \text{„} \end{cases}$$

55713^c Mittelwerth.

Da nun

$$(J^2, O^5, Aq) + (H^2, O) = 2(J, O^3, H, Aq),$$

resultirt

$$(J^2, O^5, Aq) = 43069^c.$$

Die latente Lösungswärme der Säure und dessen Anhydrid habe ich durch folgende Versuche bestimmt.

No.	(JO^3H, Aq)		(J^2O^5, Aq)	
	601	602	603	604
Quantität der Säure	$^1/_8$ Mol.		$^1/_{20}$ Mol.	
Wasserwerth des Calorimeters	455 Grm.		505 Grm.	
Temperatur der Luft	$18^0,2$	$17^0,7$	$17^0,5$	$17^0,5$
„ des Wassers	18,360	18,120	17,685	17,585
„ der Lösung	17,770	17,520	17,510	17,405
Resultat pr. Mol.	-2148^c	-2184^c	-1767^c	-1818^c

Als Mittel erhalten wir demnach folgende Werthe:

$$(JO^3H, Aq) = -2166^c$$
$$(J^2O^5, Aq) = -1792,$$

woraus dann für die Hydratbildung folgender Werth resultirt:

$$(J^2O^5, Aq) - 2(JO^3H, Aq) = (J^2O^5, H^2O) = 2540^c.$$

In Analogie mit dem oben entwickelten berechnen sich demnach folgende Werthe für die Bildung und Zersetzung der Jodsäure:

Jodsäure.	(J^2, O^5)	$= 44860^c$	Bildung d. Anhydrid a. d. Elementen.
	(J^2, O^5, Aq)	$= 43070$	do. in wässriger Lösung.
	(J^2O^5, Aq)	$= -1790$	latente Lösungswärme.
	(J, O^3, H)	$= 57880$	Bildung der Säure aus d. Elementen.
	(J, O^3, H, Aq)	$= 55710$	do. in wässriger Lösung.
	(JO^3H, Aq)	$= -2170$	latente Lösungswärme.
	(J^2O^5, H^2O)	$= +2540$	Hydratbildung aus dem Anhydrid.
	$(JHAq, O^5)$	$= 42540$	Oxydation v. Jodwasserstoffsäure.
	$(\overline{K}Aq, JO^3HAq)$	$= 13810$	Neutralisationswärme.

Digitized by Google

9. Eine Vergleichung der für die Jodsäure erreichten Werthe mit denen der Bromsäure und der Chlorsäure führt zu einem interessanten Resultate, indem sich herausstellt, dass die Chlor- und die Bromsäure analog gebildete Körper sind, aber wesentlich verschieden von der Jodsäure sind. Da die erstgenannten Säuren nicht als feste Körper bekannt sind, muss man die drei Säuren als wässrige Lösungen vergleichen. Die Bildungswärme dieser Lösungen sind

$$(Cl^2, O^5, Aq) = -20480^c$$
$$(Br^2, O^5, Aq) = -43520$$
$$(J^2, O^5, Aq) = +43060.$$

Während die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor und Brom negativ und zwar stärker negativ beim Brom als beim Chlor ist, wird die Affinität positiv beim Jod. Nach dem, was aus der Affinität der entsprechenden Wasserstoffsäure hervorgeht, hätte man erwarten können, dass auch in den Sauerstoffsäuren das Brom die Mitte zwischen Chlor und Jod einnehme. Für die Bildung der Wasserstoffsäuren haben wir nach meinen publicirten Resultaten

$$(Cl, H, Aq) = 39320^c$$
$$(Br, H, Aq) = 28380$$
$$(J, H, Aq) = 13170,$$

welche Zahlen mit der leichten Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure durch Brom oder Chlor, und derjenigen der Bromwasserstoffsäure durch Chlor im Einklang steht. Vergleichen wir diese Zahlen mit der Bildungswärme der Hydrate

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23940^c$$
$$(Br, O^3, H, Aq) = 12420$$
$$(J, O^3, H, Aq) = 55710,$$

dann resultirt, dass wenn die Wasserstoffsäuren durch Oxydation in die entsprechenden Sauerstoffsäuren übergehen, dann tritt für die Chlor- und Bromwasserstoffsäure eine Wärmebindung, für die Jodwasserstoffsäure dagegen eine Wärmeentwickelung ein, und zwar ist

Digitized by Google

$(ClHAq, O^3) = -15380^c$
$(BrHAq, O^3) = -15960$
$(JHAq, O^3) = +42540.$

Ich habe an einer anderen Stelle (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 112) die Sache etwas näher erörtert und hervorgehoben, dass das Molekül der Jodsäure wahrscheinlich zu verdoppeln und dass $J_2O_6H_2$ als eine zweibasische Säure zu betrachten sei. Dadurch tritt auch eine Analogie mit der Ueberjodsäure hervor, indem diese als $H_3JO_6H_2$ aufgefasst werden muss, weil sie eine zweibasische Säure ist (siehe Berichte 6, 2), deren normale Salze der Formel $H_3JO_6Na_2$ entsprechen.

Wie man nun die Phänomene erklären mag, steht doch fest, dass die durch die Wärmetönung gemessene Affinität des Sauerstoffs zum Chlor zwischen derjenigen des Broms und des Jods steht, und die Affinität des Jods zum Sauerstoff so gross ist, dass selbst das Anhydrid der Säure sich unter stärker Wärmeentbindung aus den Elementen bilden würde.

E. Die Ueberjodsäure.

10. Die Ueberjodsäure habe ich in ähnlicher Art wie die Jodsäure untersucht, indem ich ihre wässrige Lösung mit Zinnchlorür reducirte, welche Zersetzung sehr leicht stattfindet. Die Concentration der Ueberjodsäurelösung war $JO_6H_5 + 2000\,H_2O$; diejenige des Zinnchlorürs $SnCl^6H^4Aq = 9234$ Grm. Von der ersten Lösung wurde in jedem Versuche $^1/_{80}$ Mol. und von der zweiten Lösung $^1/_{19}$ Mol., d. h. etwas mehr als zur völligen Reduction nöthig, benutzt. Die beobachteten Temperaturen waren die folgenden:

$(JO^6H^5Aq, 4SnCl^6H^4Aq)$

No.	605	606
T	19°,8	19°,8
t_a	19,535	19,600
t_b	19,395	19,455
t_c	22,565	22,640
R	228009°	228932°

Digitized by Google

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 80[(t_b - t_a)450 + (t_c - t_b)919].$$

Das Mittel der beiden Versuchsresultate ist 228470^c.

Da bei der Reduction sich 1 Mol. Jodwasserstoffsäure und 2 Mol. Wasser bilden, und 4 Mol. Zinnchlorür oxydirt werden, erhält man

$$228470^c = (J, H, Aq) + 2(H^2, O) + 4(SnCl^6H^4Aq, O) - (J, O^6, H^5, Aq).$$

Nach den schon oben besprochenen Zahlenwerthen der drei Reactionen der rechten Seite der Gleichung resultirt

$$(J, O^6, H^5, Aq) = 184400^c$$

als Bildungswärme der Ueberjodsäure in wässriger Lösung.

Wollte man die Säure als $JO_4H + 2H_2O$ betrachten und die Bildung des ersten Theils suchen, dann müsste man von der obigen Zahl $2(H^2, O) = 136720^c$ abziehen, und es resultirte alsdann

$$(J, O^4, H, Aq) = 47680^c,$$

und es findet demnach auch für diese Reaction eine Wärmetönung statt, die doch etwas kleiner ist als die bei der entsprechenden Bildung der Jodsäure

$$(J, O^3, H, Aq) = 55710^c$$

auftretende.

Die latente Lösungswärme der Ueberjodsäure wurde durch Auflösen von 32,07 Grm. der Säure in 600 Grm. Wasser bestimmt. Der Werth des Calorimeters war 7 Grm. und die beobachteten Temperaturen die folgenden.

(JO^6H^5, Aq)

	T	t_a	t_b	R
No. 607	18°,6	18°,610	18°,290	— 1379^c

Für die Bildung krystallisirter Säure aus den Elementen findet man demnach den Werth

$$(J, O^6, H^5) = 184400^c + 1380^c = 185780^c,$$

indem die latente Wärme sich zu obiger Zahl hinzuaddirt.

Digitized by Google

Für die verschiedenen Bildungsweisen der Ueberjodsäure gelten demnach folgende Werthe:

Ueberjodsäure.	(J, O^6, H^5)	= 185780°	Anhydrid aus d. Elementen gebildet.
	(JO^6H^5, Aq)	= −1380	latente Lösungswärme.
	(J, O^6, H^5, Aq)	= 184400	Hydrat in wässriger Lösung.
	(J, O^4, H, Aq)	= 47680	Hydrat aus den Elementen gebildet.
	$(JHAq, O^4)$	= 34510	Oxydation von JHAq.
	(J^2, O^7, Aq)	= 27000	Anhydrid in wässriger Lösung.
	$(JO^6H^5Aq, \overline{K}Aq)$	= 5150	Neutralisation (Berichte 6, 2).
	$(JO^6H^5Aq, 2\overline{K}Aq)$	= 26590	

11. Die Ueberjodsäure schliesst sich der Jodsäure sehr nahe an, wenn diese, wie ich es oben (9) angedeutet habe, als $J_2O_6H_2$, während jene als $H_3JO_6H_2$ betrachtet wird, indem hier ein Jodatom durch 3 Wasserstoffatome ersetzt sind. Nicht allein erklärt sich dadurch der zweibasische (obgleich 5atomige) Charakter der Ueberjodsäure, aber auch die grosse Aehnlichkeit der Zersetzungen der beiden Säuren, und der grossen Leichtigkeit, mit welcher sie reducirt werden, in welcher Beziehung sie sich wesentlich von der Chlor- und der Bromsäure unterscheiden. Es ist dieses um so mehr auffallend, als die letztgenannten Säuren eine weit geringere Bildungswärme als die Säuren des Jods zeigen.

Auch die Bildungswärme der beiden Säuren zeigt bemerkenswerthe Analogien; es ist nämlich nach den mitgetheilten Resultaten

Jodsäure	(J^2, O^6, H^2, Aq)	= 111420° = 3 . 37140°
Ueberjodsäure	(J, O^6, H^5, Aq)	= 184400 = 5 . 36880
Substitution von J durch H_3		= 72980° = 2 . 36490°.

Die Bildungswärme der beiden Säuren steht demnach in dem einfachen Verhältniss wie 3 : 5.

Die Säuren zersetzten sich ferner leicht durch Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser; die diesen Process begleitenden Wärmetönungen sind die folgenden:

Digitized by Google

Jodsäure.		Ueberjodsäure.	
(J^2, O^6, H^2, Aq)	$= 111420^c$	(J, O^6, H^5, Aq)	$= 184400^c$
$10(J, H, Aq)$	$= 131700$	$7(J, H, Aq)$	$= 92190$
	243120		276390
$6(H^2, O)$	$= 410160$	$6(H^2, O)$	$= 410160$
$(J^2O^6H^2Aq, 10JHAq)$	$= 167040$	$(JO^6H^5Aq, 7JHAq)$	$= 133770^c$

Die beiden letzten Zahlen zeigen die Wärmetönungen bei der Reduction der beiden Säuren durch Jodwasserstoffsäure auf nassem Wege; nun ist der Werth

für Jodsäure $167040^c = 5 . 33408^c$
„ Ueberjodsäure $133770 = 4 . 33442$;

und es verhält sich demnach die diese Reactionen begleitende Wärmetönung wie 5 : 4.

Derartige Phänomene verdienen stets hervorgehoben zu werden, obgleich man auf dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft keine genügende Erklärung derselben zu geben vermag (vergl. auch oben 6).

Die analoge Zersetzung der Chlorsäure durch Chlorwasserstoff und der Bromsäure durch Bromwasserstoff in wässriger Lösung würde folgende Wärmetönungen geben:

für die Chlorsäure $- 30920^c$
„ „ Bromsäure $+ 101520$;

die Differenz dieser beiden Zahlen ist aber 132440^c, fast gleich der Wärmetönung bei der ähnlichen Zersetzung der Ueberjodsäure, d. h. 133770^c oder das 4fache der genannten Constante. Die Zersetzungen dieser vier Säuren durch die entsprechenden Wasserstoffsäuren zeigen demnach folgende Wärmetönungen:

		Differenz.
für die Chlorsäure	$- 30920^c$	132440^c
„ „ Bromsäure	$+ 101520$	
„ „ Jodsäure	$+ 167040$	65520
„ „ Ueberjodsäure	$+ 133770$	33270

Dass die Differenzen Multipla derselben Grösse sind und sich wie 4 : 2 : 1 verhalten, darf wohl zweifellos sein, und es scheint, als ob die Bildungswärme selbst sich wie $-1 : +3 : 5 : 4$ Mal derselben Constante verhalten.

Digitized by Google

Das Jod zeigt sowohl in der Ueberjodsäure als in der Jodsäure eine ziemlich grosse Affinität zum Sauerstoff; selbst das Jodsäureanhydrid würde bei seiner direkten Bildung aus Jod und Sauerstoff eine ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung (44860°) geben. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sich eine leichtere Darstellungsart dieser Säure auffinden lässt als die jetzt übliche.

XV. Die Säuren des Phosphors und Arsens.

A. Die Säuren des Phosphors.

Ueber die Resultate meiner Untersuchungen, betreffend die Bildungswärme der Säuren des Phosphors, habe ich schon früher in den Berichten der chem. Ges. zu Berlin 7, 996 einen kurzen Ueberblick gegeben; ich werde jetzt das Detail der Untersuchung darlegen.

Die drei Säuren des Phosphors, die Orthophosphorsäure, die phosphorige und die unterphosphorige Säure bilden eine interessante Reihe von Körpern. Schon vor mehreren Jahren habe ich meine Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene dieser drei Säuren, wie auch diejenige der Para- und Metaphosphorsäure publicirt (Pogg. Ann. 140, 88 ff.), und es bestätigt sich, dass die Basicität dieser 5 Säuren, so wie sie gewöhnlich angenommen wird, mit der Wärmetönung der Neutralisation in vollem Einklang steht.

a. Neutralisationsphänomene.

Die unterphosphorige Säure besitzt von allen fünf Säuren die grösste Neutralisationswärme; wird ein Mol. PO_2H_3 in wässriger Lösung mit Natronlösung versetzt, ist die Wärmetönung der Natronmenge proportional, bis diese 1 Mol. NaOH erreicht, und ein fernerer Zusatz von Natron ist ohne Wirkung (l. c. p. 110). Die Neutra-

Digitized by Google

lisationswärme ist für jedes Mol. Natronhydrat 15160°; während die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure so wie auch die Salpetersäure nur 13680 bis 13750° entwickeln. Nur drei Säuren besitzen grössere Neutralisationswärme, nämlich die Selensäure 15195°, die Schwefelsäure 15690° und die Fluorwasserstoffsäure 16270°, alle Säuren als wässrige Lösung, und die Wärmetönung auf 1 Mol. neutralisirtes Natronhydrat berechnet.

Die phosphorige Säure zeigt sich dagegen als zweibasische Säure. Das Molekül PO_3H_3 in wässriger Lösung giebt mit Natronhydrat eine Wärmemenge, die fast proportional mit der Natronmenge wächst, bis diese 2 Mol. beträgt, und ist alsdann 28368° oder für jedes Mol. Natronhydrat 14184°; sie ist demnach geringer als die Neutralisationswärme der unterphosphorigen Säure, aber grösser als diejenige der Salpetersäure und der Wasserstoffsäuren. Mit dem 2. Mol. Natronhydrat hört die Wärmeentwickelung auf.

Die Orthophosphorsäure zeigt ein anderes Phänomen; die Neutralisationswärme des Mol. PO_4H_3 wächst fast proportional mit der Natronmenge, bis diese 2 Mol. beträgt und ist alsdann 27078° oder 2.13539°. Die Neutralisation ist aber damit nicht beendet, denn das dritte Mol. Natronhydrat giebt eine bedeutende, obgleich schwächere Wärmeentwickelung als die beiden ersten, nämlich 6951° (l. c. 90 u. 503). Dieses eigenthümliche Verhalten, was sich bei der Arsensäure ganz in ähnlicher Art wiederholt, stimmt mit dem chemischen Charakter dieser Säuren, der mehr für eine zweibasisch-dreiatomige als für eine reine dreibasische Säure passt; das Verhalten dieser Säuren ist auch ganz verschieden von demjenigen der dreibasischen Citronensäure (vgl. l. c. 500).

Die Paraphosphorsäure $P_2O_7H_4$ sättigt 4 Mol. Natronhydrat; die Wärmetönung wächst fast proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Mol. beträgt, und ist alsdann 52736° oder 4.13184°. Damit ist die Reaction wesentlich beendet. Die Neutralisation der Säure zeigt, wie diejenige der anderen Säuren das Phänomen, dass die

Digitized by Google

erste Hälfte des Natronhydrats eine etwas grössere Wärmemenge giebt als die zweite Hälfte (siehe unten).

Die Metaphosphorsäure, welche durch Glühen der Orthophosphorsäure dargestellt wird, sättigt 1 Mol. Natronhydrat, wenn man ihr Molekül als PO_3H betrachtet; die Neutralisationswärme ist alsdann 14376°. Es ist aber schwierig, eine Säurelösung zu erhalten, die nicht mit einem ferneren Zusatz von Natronlösung noch Wärmeentwickelung zeigt, denn die Metaphosphorsäure zersetzt sich in wässriger Lösung äusserst schnell, so dass die frisch bereitete Lösung derselben nicht ganz frei von Orthophosphorsäure ist; von Stunde zu Stunde vermehrt sich die Quantität der Orthophosphorsäure, was sich sehr leicht durch die Neutralisationsversuche nachweisen lässt, indem die Lösung mit dem ersten Molekül Natronhydrat stets dieselbe Wärmeentwickelung zeigt; dagegen steigt für jeden neuen Versuch die Wärmeentwickelung, welches das zweite Molekül Natronhydrat zeigt. Nach einiger Zeit fängt auch das dritte Molekül Natronhydrat an Wärme zu entwickeln, und die Lösung ist nun fast ganz in Orthophosphorsäure umgebildet (vgl. l. c. 102).

Ich gebe unten eine tabellarische Uebersicht über die Wärmeentwickelung, welche stattfindet, wenn ein Molekül der besprochenen Säuren in wässriger Lösung mit Natronhydrat neutralisirt wird und zwar, wenn die Natronmenge $^1/_2$, 1, 2, 3 und 6 Moleküle beträgt. Die Neutralisationswärme der Arsensäure und arsenigen Säure ist derjenigen der Phosphorsäure zur Seite gestellt.

Neutralisationswärme der Säuren des Phosphors und Arsens.

NaOH	PO_3H	PO_2H_3	PO_3H_3	PO_4H_3	AsO_4H_3	$P_2O_7H_4$	As_2O_3
$^1/_2$ Mol.	7100°	7700°	7430°	7330°	7360°	—	—
1	14380	15160	14830	14830	14990	14380°	7300°
2		15270	28370	27080	27580	28640	13780
3			28940	34030	35920	—	—
4				—	—	52740	15070
6				35280	37400	54480	15580

Digitized by Google

Die Werthe gelten alle bei etwa 18°C. Aus der Tafel zeigt sich, dass die Arsensäure und alle Säuren des Phosphors mit Ausnahme der unterphosphorigen Säure mit 1 Mol. Natronhydrat dieselbe Wärmemenge geben; auch für grössere Natronmengen zeigt sich diese Uebereinstimmung für Säuren mit grösserer Basicität als 1. Ferner ergiebt sich, dass die Arsensäure der Phosphorsäure völlig parallel läuft, dass aber die arsenige Säure sich ganz von den besprochenen Säuren trennt und nur die Hälfte der Neutralisationswärme der übrigen Säuren besitzt (vgl. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 935).

b. Darstellung, Schmelzwärme und Lösungswärme der Säuren.

Die drei wichtigsten Säuren des Phosphors: die Orthophosphorsäure, die phosphorige und die unterphosphorige Säure lassen sich alle leicht als krystallisirte Körper darstellen. Bisher war die unterphosphorige Säure nur als Flüssigkeit bekannt; ich habe aber gezeigt, dass wenn eine reine, aus unterphosphorigsaurem Baryt und Schwefelsäure bereitete Lösung der Säure eingedampft wird, bis der Siedepunkt 130° erreicht, die Flüssigkeit vollständig krystallisirt durch Abkühlung, indem die Verbindung PO_2H_3 sich abscheidet. Sollte die Flüssigkeit eine geringe Menge Wasser enthalten, dann bleibt ein kleiner Theil derselben flüssig, den man von den Krystallen abtropfen lassen kann. Durch Umschmelzung und Krystallisation kann die letzte Spur von Wasser entfernt werden, und die Krystalle besitzen dann den Schmelzpunkt + 17°,4 C. Wenn die Säure eine geringe Wassermenge enthält, sinkt der Schmelzpunkt um mehrere Grade. Die Säure ändert sich nicht mit der Zeit; ich habe sie schon seit einem Jahre stehen, während der wärmeren Jahreszeit ist sie flüssig, krystallisirt aber, sobald die Zimmertemperatur niedrig wird und dann wegen der langsamen Abkühlung in grossen, durchsichtigen prismatischen Krystallen (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 994).

Digitized by Google

Die phosphorige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur stets krystallisirt, denn der Schmelzpunkt derselben liegt bei 70°,1. Sie lässt sich sehr leicht darstellen, indem man eine aus PCl_3 und Wasser erhaltene Lösung siedend concentrirt, bis die Temperatur 180° erreicht, und die resultirende Flüssigkeit abkühlt. Sie ist alsdann völlig frei von Chlorwasserstoff; falls die Flüssigkeit noch eine geringe Menge Wasser enthalten sollte, lassen die Krystalle sich durch Umschmelzung und Krystallisation völlig rein darstellen. Bei der Krystallisation zieht sich die Flüssigkeit stark zusammen.

Die Phosphorsäure ist als krystallisirte Säure aus den chemischen Fabriken zu beziehen, auch leicht darzustellen, wenn eine Lösung derselben auf 215° eingedampft und nach hinlänglicher Abkühlung mit einer geringen Menge krystallisirter Säure in Berührung gebracht wird. Durch Umschmelzung und Krystallisation lässt sie sich leicht wasserfrei, d. h. als PO_4H_3 erhalten. Ihren Schmelzpunkt habe ich als 38°,6 gefunden.

Alle drei Säuren zeigen die Phänomene der Ueberschmelzung in sehr schöner Art. Sie lassen sich, nachdem sie geschmolzen sind, weit unter ihre Krystallisationstemperatur abkühlen, ohne dass eine Krystallisation stattfindet. Sobald aber die Flüssigkeit mit einem Krystall der entsprechenden krystallisirten Säure berührt wird, erstarrt dieselbe, indem die Temperatur sich auf den Schmelzpunkt der Krystalle erhebt. Am geeignetsten für den Collegienversuch ist die phosphorige Säure, weil ihr Schmelzpunkt bei 70° liegt, und es steigt demnach die Temperatur der Flüssigkeit in wenigen Augenblicken über die der Luft. Wenn die phosphorige Säure recht rein ist, erstarrt sie gewöhnlich, sobald man sie von einem Gefäss in's andere giesst. Die unterphosphorige Säure erstarrt sehr leicht, wenn man den Boden des bis gegen 0° abgekühlten Gefässes mit einem Glasstabe hart berührt; dagegen erstarrt die Phosphorsäure selten freiwillig; aber sogleich, wenn man sie mit selbst einer sehr geringen Menge der krystallisirten Säure berührt, beginnt die

Digitized by Google

Krystallisation und schreitet alsdann langsam durch die ganze Masse fort.

Die latente Schmelzwärme dieser Säuren habe ich in der Art bestimmt, dass ich einerseits die krystallisirten, andrerseits die geschmolzenen Säuren bei derselben Temperatur in derselben Wassermenge löste; die Differenz der Wärmetönung wird alsdann die latente Schmelzwärme. Da die Säuren, wie oben besprochen, bei derselben Temperatur sowohl als Krystalle wie auch als Flüssigkeit bestehen können, sind die Versuche leicht durchzuführen. In allen Versuchen war die Wassermenge 600 Gramm und der Wasserwerth des Calorimeters 6 Gramm. Es bezeichnet

a das Gewicht der zu lösenden Säuren,
T, t_a, t_b die Temperatur der Luft, des Wassers und der Säurelösung,
R die Wärmetönung pr. Mol. der Säure;

letzteres berechnet sich nach der Formel

$$R = \frac{m}{a}(t_b - t_a) \cdot 606,$$

indem m das Gewicht eines Moleküls der Säure ist. Die Temperatur der Säure war stets derjenigen der Luft gleich. Die Beobachtungen sind die folgenden.

Lösungswärme der Säuren.

Art der Säure.		No.	a	T	t_a	t_b	R
PO_4H_3	krystall.	608	23,60 Gr.	19°,5	18°,700	19°,765	2680°
		609	24,65	19,5	18,800	19,920	2698
„	flüssig	610	29,74	19,5	17,750	20,365	5222
		611	28,55	19,5	17,880	20,380	5201
PO_3H_3	krystall.	612	25,73	19,0	18,855	17,790	— 126
		613	19,50	18,0	18,100	18,050	— 126
„	flüssig	614	19,13	19,0	19,080	20,220	2961
		615	19,22	19,0	19,100	20,230	2922
PO_2H_3	krystall.	616	14,10	12,0	12,050	11,990	— 170
		617	12,50	12,0	12,070	12,015	— 176
„	flüssig	618	12,30	18,0	18,050	18,720	+2180
		619	16,50	18,4	18,365	19,235	2108

Digitized by Google

Folgende sind demnach die Resultate bezüglich der Wärmetönung, welche eintritt, wenn 1 Mol. der drei Säuren bei der angegebenen Temperatur in etwa 150 Mol. Wasser gelöst werden, und die daraus sich berechnende latente Schmelzwärme der Säure, d. h. die Wärmemenge, welche bei der Schmelzung absorbirt wird.

	Wärmetönung beim Auflösen von 1 Mol. der Säure in Wasser		Wärmetönung b. Schmelzen von 1 Mol. kryst. Säure.
	krystallisirt.	flüssig.	
PO_4H_3	+ 2690°	+ 5210°	— 2520°
PO_3H_3	— 130	+ 2940	— 3070
PO_2H_3	— 170	+ 2140	— 2310

indem der Werth der letzten Spalte die Differenz derjenigen der beiden ersten ist. Die flüssigen Säuren lösen sich demnach alle in Wasser unter Wärmeentwickelung, die aber doch gegen diejenige, welche ich für das Schwefelsäurehydrat nachgewiesen habe (17850°) nur gering ist. Auch die krystallisirte Phosphorsäure löst sich in Wasser mit ziemlich starker Wärmeentwickelung, während die krystallisirte phosphorige und unterphosphorige Säure nur eine sehr geringe Wärmetönung zeigen.

Das specifische Gewicht und Molekularvolumen dieser drei Säuren im geschmolzenen Zustande ist nach meinen Untersuchungen folgendes:

Specifisches Gewicht und Volumen der geschmolzenen Säuren.

	Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Molekulargewicht.	Molekularvolumen.
PO_4H_3	18°,2 C.	1,884	98 Grm.	52cc,02
PO_3H_3	21,2	1,651	82 „	49,66
PO_2H_3	18,8	1,493	66 „	44,20

Sowohl das specifische Gewicht als das Molekularvolumen wächst demnach mit der Sauerstoffmenge. Ich

Digitized by Google

werde später meine Resultate ähnlicher Untersuchungen über die Lösungen dieser drei Säuren mittheilen.

c. Die Bildungswärme der Säuren des Phosphors.

Um die Wärmetönung bei der Bildung der drei besprochenen Säuren zu bestimmen, wurde die phosphorige Säure und die unterphosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, und ferner der Phosphor direkt zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt. In der Wahl der Oxydationsmittel ist man etwas beschränkt; mehrere derselben wirken nicht auf die niederen Oxydationsstufen des Phosphors in verdünnten Lösungen ein, und bei allen Oxydationsmitteln verläuft der Process nur langsam. Am zweckmässigsten zeigte sich Bromwasser, und ich benutzte deshalb dieses für die quantitative Bestimmung der Wärmetönung, welche die Bildung von Phosphorsäure durch Oxydation von phosphoriger und unterphosphoriger Säure begleitet.

1. Die Oxydation von phosphoriger Säure zu Phosphorsäure wurde in folgender Art vollzogen. Ein den inneren Behälter des Calorimeters bildendes, etwa 600 Grm. Wasser fassendes kugelförmiges Gefäss von Platin wurde mit Bromwasser gefüllt. Das Gefäss war wie gewöhnlich mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen. Nach beobachteter Temperatur wurde ein bestimmtes Gewicht krystallisirter phosphoriger Säure hinzugesetzt, und alsdann die Temperatur von 2 zu 2 Minuten abgelesen. Innerhalb 2 bis 3 Minuten ist fast das Maximum der Temperaturerhöhung erreicht, aber der letzte Antheil kommt erst ziemlich langsam. Nachdem das Maximum erreicht ist, wird die Ablesung der Temperatur festgesetzt, bis die Aenderung derselben constant wird, um aus diesen Beobachtungen die wahre Temperaturerhöhung berechnen zu können. Die Bromlösung enthielt etwa $2^1/_2$ Procent Brom. In der folgenden Tafel bezeichnet

A das Gewicht des Wassers im Calorimeter.

a „ „ der gelösten phosphorigen Säure.

T, t_a, t_b und R dieselben Grössen wie oben.

Digitized by Google

$(PO^3H^3$ kryst., $Br^2Aq)$

No.	A	a	T	t_a	t_b	R
620	540 Gr.	3,085 Gr.	17°,5	17°,200	21°,720	65600°
621	540 „	3,820 „	18,0	18,120	23,620	64460
622	540 „	3,700 „	17,6	17,415	22,715	64140
623	543 „	3,350 „	18,0	17,625	22,465	65040
624	529 „	2,975 „	18,0	17,715	22,160	65300

Die Berechnung von R geschieht nach der Formel

$$R = \frac{82}{a}(A + 6)(t_a - t_b),$$

indem 82 das Molekül der phosphorigen Säure ist, und 6 Grm. der Wasserwerth des Calorimeters. Als Mittel resultirt alsdann

$$(PO^3H^3 \text{kryst.}, Br^2Aq) = 64910^c.$$

Da nun der chemische Process der folgende ist:

$$H_2O + PO_3H_3 + Br_2Aq = PO_4H_3Aq + 2BrHAq,$$

wird die entsprechende thermische Reactionsformel

$$(PO^3H^3\text{kryst.}, Aq) + (PO^3H^3Aq, O) + 2(BrAq, H) - (H^2, O) = 64910^c.$$

Nach meinen Bestimmungen ist

$$\begin{aligned}(PO^3H^3 \text{ kryst., } Aq) &= - \quad 180^c \\ 2(Br, H, Aq) &= + 55680 \\ (H^2, O) &= \quad 68360.\end{aligned}$$

Werden diese Werthe in obige Formel eingeführt, dann erhält man für die Oxydationswärme der phosphorigen Säure in wässriger Lösung

$$(PO^3H^3Aq, O) = 77720^c.$$

Diese Grösse ist selbstverständlich die Differenz zwischen der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure in wässriger Lösung. Da nun nach meinen oben mitgetheilten Untersuchungen die Lösungswärme beider Säuren, sowohl der krystallisirten als der geschmolzenen Säuren, bekannt ist, kann die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure auch für die Säuren sowohl im krystallisirten als im geschmolzenen Zustande berechnet werden.

Digitized by Google

Es geschieht dieses ganz einfach nach der Formel

$$(PO^3H^3, Aq) + (PO^3H^3Aq, O) - (PO^4H^3, Aq) = R,$$

indem das erste und dritte Glied die Lösungswärme der Säuren in dem fraglichen Zustande bezeichnet. Es wird alsdann die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure

für die krystallisirten Säuren 74900^c
„ „ flüssigen „ 75450
„ „ wässrigen Lösungen 77720.

Die Wärmeentwickelung bei der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ist demnach sehr bedeutend; sie beträgt für jedes Atom Sauerstoff zwischen 74900 und 77720^c, je nach dem Zustand der Säuren, und ist sogar grösser als diejenige, welche der Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser entspricht, und die für jedes Sauerstoffatom nur 68360^c erreicht.

2. Die Oxydation der unterphosphorigen Säure wurde ganz in derselben Art vollzogen. In jedem Versuche wurde $^1/_{100}$ Mol. des Barytsalzes $BaP_2O_4H_4 + H_2O$, d. h. 2,85 Grm. in Bromwasser gelöst und durch dasselbe zu Phosphorsäure oxydirt. Auch hier verläuft die Oxydation, obgleich sie von einer sehr bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist, sehr langsam; etwa 8 Minuten waren nöthig zur vollen Oxydation. Bei der Anwendung von Chlor anstatt Brom verläuft die Oxydation noch langsamer. Die Wassermenge betrug 500 Grm. Die Berechnung der Endtemperatur der Reaction geschieht ganz wie bei ähnlichen Versuchen aus den successiven Beobachtungen. Das Resultat ist folgendes:

$(BaP^2O^4H^4H^2O, Br^8Aq)$

No.	Wasser.	Salz.	T	t_a	t_b	R
625	500 Gr.	2,85 Gr.	19°,0	17°,880	23°,340	276280^c
626	500 „	2,85 „	19,0	18,265	23,770	278550

indem R durch die folgende Formel bestimmt wird:

Digitized by Google

$$R = (500 + 6) \cdot 100 (t_b - t_a).$$

Das Mittel der beiden Bestimmungen ist:

$$R = 277400^c.$$

Die Wärmetönung lässt sich nun in folgende Theile auflösen:

a) es löst sich ein Molekül unterphosphorigsaurer Baryt in Wasser, die Wärmetönung beträgt + 290°;

b) es werden 4 Mol. Wasser zersetzt (Wärmetönung — 4 . 68360°);

c) es bilden sich 8 Mol. Bromwasserstoff in der Lösung (+ 8 . 27840°);

d) es zersetzt die Bromwasserstoffsäure das gelöste unterphosphorigsaure Barytsalz (Wärme — 2610° = 27780 — 30930°);

e) es bewirken die 4 Atome Sauerstoff die Oxydation der 2 Mol. unterphosphoriger Säure (die gesuchte Grösse).

Es ist demnach

$$R = a + b + c + d + e,$$

und wenn die oben angegebenen Werthe eingeführt werden, die aus meinen früher publicirten Untersuchungen hervorgehen, resultirt

$$\frac{e}{2} = 165490^c = (PO^2H^3Aq, O^2)$$

als diejenige Wärmemenge, welche resultiren würde, wenn ein in Wasser gelöstes Molekül unterphosphoriger Säure durch 2 Atome Sauerstoff zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Da nun ferner die Wärmetönung dieselbe sein muss, wenn die beiden Sauerstoffatome nach einander wirken, so dass erst phosphorige Säure und dann Phosphorsäure entsteht, d. h.

$$(PO^2H^3Aq, O^2) = (PO^2H^3Aq, O) + (PO^3H^3Aq, O),$$

und wir oben für die letzte Reaction den Werth 77720° gefunden haben, resultirt

$$(PO^2H^3Aq, O) = 87770^c$$

als die Wärmeentwickelung, welche der Oxydation

Digitized by Google

von unterphosphoriger Säure zu phosphoriger Säure entspricht.

Die von mir bestimmten Werthe 77720 und 87770° entfernen sich ziemlich stark von den von Favre im Jahre 1853 gefundenen Werthen 69080 und 92090°, die aber wegen der benutzten Methode, Oxydation mittelst unterchloriger Säure im Quecksilbercalorimeter, auf keine grosse Genauigkeit Anspruch machen können.

Da ich oben die Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure angegeben habe, lässt sich auch die Oxydationswärme der unterphosphorigen Säure für den Fall berechnen, dass die krystallisirte oder die geschmolzene Säure sich zu phosphoriger Säure oder zu Phosphorsäure oxydirt, ohne dass der Aggregatzustand sich ändert. Es wird dann

krystallisirte Säuren	(PO^2H^3, O)	= 87730°
	(PO^2H^3, O^2)	= 162630
geschmolzene Säuren	(PO^2H^3, O)	= 86970
	(PO^2H^3, O^2)	= 162420
Lösungen	(PO^2H^3Aq, O)	= 87770
	(PO^2H^3Aq, O^2)	= 165490

Die Wärmetönung, welche der Oxydation der unterphosphorigen Säure entspricht, ist demnach bedeutend grösser als diejenige, welche der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure entspricht. Beide Werthe überschreiten weit die Bildungswärme des Wassers, und gehören zu den stärksten Wärmetönungen, welche die Oxydation in wässrigen Lösungen darbietet.

3. Die Oxydation des Phosphors. Um die Bildungswärme der Säuren des Phosphors auf die Bildung aus den Elementen zurückführen zu können, bedarf es noch einer Bestimmung der Wärmetönung des freien Phosphors. Die Verbrennung des Phosphors eignet sich wenig für diesen Zweck; denn theils ist die Verbrennung sehr intensiv, theils hat das Produkt keine constante Zusammensetzung, die sich auch schwierig genau analysiren lässt, und endlich bildet sich bei fernerer Lösung des Anhydrids in Wasser vorzugsweise Metaphosphorsäure, deren Um-

Digitized by Google

wandlung in Orthophosphorsäure zu langsam vor sich geht, als dass man die ihr entsprechende Wärmetönung genau messen kann, was nothwendig wäre, um diese Reaction mit den vorhergehenden combiniren zu können.

Ich habe deshalb die Oxydation des Phosphors auf nassem Wege vollzogen und zwar mittelst einer sehr verdünnten Lösung von Jodsäure. Meine Lösung hatte die Zusammensetzung $JO_3H + 2400\,H_2O$, enthielt demnach nur etwa 0,004 Grm. Jodsäurehydrat auf ein Gramm Flüssigkeit. Da die Temperatur bei Anwendung einer solchen Lösung um etwa $4^0,7$ steigt, ist es nicht zweckmässig, eine concentrirtere Lösung zu benutzen.

Die Reaction des Phosphors auf die Jodsäure verläuft etwas verschieden, je nach der Concentration und des im Ueberschuss benutzten Körpers. Concentrirte Jodsäurelösung, im Ueberschuss angewandt, oxydirt den Phosphor allmählich zu Phosphorsäure, indem sich freies Jod ausscheidet; die erste Phase des Processes ist die Bildung von phosphoriger Säure, welche sich rasch vollzieht; die zweite, die fernere Oxydation zu Phosphorsäure, welche bedeutend langsamer fortschreitet. Diese Methode ist von den Herren Ditte, Troost und Hautefeuille benutzt worden; sie eignet sich nicht gut für calorimetrische Bestimmungen, indem es schwierig ist, den Process in der Art zu leiten, dass die auftretenden Nebenprocesse in zuverlässiger Art der Berechnung unterworfen werden können.

Wirkt dagegen ein Ueberschuss von Phosphor auf eine verdünnte Jodsäurelösung ein, dann bildet sich Jodwasserstoffsäure, indem der Phosphor sich theils zu Phosphorsäure, theils zu phosphoriger Säure oxydirt, deren relative Menge sich leicht und genau bestimmen lässt. Es ist diese Methode, welche ich benutzt habe.

Der calorimetrische Versuch wurde nach der Mischungsmethode angestellt. Der obere Behälter A des Calorimeters enthielt $^1/_{50}$ Mol. JO_3H gelöst in 432 Grm. Wasser, der untere Behälter B enthielt fein gepulverten Phosphor in Wasser suspendirt; die Wassermenge betrug

Digitized by Google

in der einen Versuchsreihe 432, in der anderen 468 Grm. Nach Beobachtung der Temperatur wurden die Flüssigkeiten gemischt, der Phosphor wird alsdann durch die Jodsäure oxydirt, und diese in Jodwasserstoff reducirt. Da ein Ueberschuss von Phosphor benutzt wurde, hört die Wärmetönung auf, sobald die Jodsäure reducirt ist. In der letzten Versuchsreihe war dem Wasser, welches den Phosphor oxydirt enthielt, etwas Bromwasserstoffsäure, $^4/_{50}$ Mol., hinzugesetzt, wodurch die Reaction etwas schneller beendet wird, indem dadurch eine etwaige Ausscheidung von Jod in den ersten Stadien der Reduction der Jodsäure verhindert wird; auf die Wärmetönung selbst ist aber dieser Zusatz von Bromwasserstoffsäure ohne Einfluss, weil diese nach Beendigung des Versuches sich regenerirt. Bezeichnet a und b die Wassermengen der Behälter A und B, und p = 8 Grm. den Wasserwerth des Calorimeters, dann ist die beobachtete Wärmetönung für jedes reducirte Molekül Jodsäure

$$R = 50[(t_c - t_a)a + (t_c - t_b)(b + p)].$$

Die Temperatur der entstandenen Mischung t_c wurde wie gewöhnlich aus den Beobachtungen von Minute zu Minute berechnet. Es ist nun gefunden:

(JO^3HAq, xP)

No.	A	B	T	t_a	t_b	t_c	R
627	$^1/_{50}$ Mol. JO_3H	10 Gr. Phosph.	18°,5	17°,945	18°,265	22°,760	202950
628	+ 432 Gr. Wasser.	+ 432 Gr. Wasser.	18,5	18,070	18,730	23,100	204900
629			18,5	18,230	18,670	23,150	204900
630	do.	10 Gr. Phosph.	19,0	18,645	18,225	22,930	204000
631		$^4/_{50}$ Mol. BrH 468 Gr. Wass.	19,0	18,590	18,260	22,920	204450

Die Wärmetönung für jedes reducirtes Molekül Jodsäurehydrat ist demnach im Mittel 204240°; bei der Oxydation des Phosphors bildet sich aber sowohl phosphorige Säure als Phosphorsäure; es wurden deshalb die entstandenen Flüssigkeiten quantitativ untersucht. Von jeder

Digitized by Google

Flüssigkeit wurden 500 Grm. der Analyse unterworfen; nachdem die Flüssigkeit vollständig mittelst Brom oxydirt war, wurden Brom und Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons in Wasserstoffsäuren überführt, und alsdann der ganze Phosphorgehalt der Lösung als phosphorsaure Magnesia bestimmt.

Die Analyse gab die in der p. 169 folgenden Tafel mit n bezeichnete Anzahl Atome Phosphor, welche in jedem Versuche durch völlige Reduction von 1 Mol. JO_3H in der Lösung theils als Phosphorsäure, theils als phosphorige Säure aufgenommen war. Die Quantität beträgt von 1,600 bis 1,630 Atome Phosphor; da die Sauerstoffmenge, welche zur Oxydation derselben verwendet wurde, die 3 Atome der Jodsäure beträgt, berechnet sich leicht die relative Menge der beiden gebildeten Oxydationsstufen des Phosphors.

Bei der Bildung von phosphoriger Säure ist der chemische Process

$$2P + 3H_2O + JO_3H = 2PO_3H_3 + JH,$$

bei der Bildung von Phosphorsäure dagegen

$$6P + 9H_2O + 5JO_3H = 6PO_4H_3 + 5JH.$$

Nun finden aber beide Reactionen neben einander statt, und man kann annehmen, dass die erste Reaction x Mal, wenn die letzte y Mal stattfindet. Die Wärmetönung des gemeinschaftlichen Processes wird alsdann

$$\left.\begin{array}{l} 2x\,(P, O^3, H^3, Aq) - 3x\,(H^2, O) - x\,(JHAq, O^3) \\ 6y\,(P, O^4, H^3, Aq) - 9y\,(H^2, O) - 5y\,(JHAq, O^3) \end{array}\right\} = R \qquad (1)$$

Nun ist das Resultat R der oben besprochenen Versuche dasjenige, welches der vollständigen Reduction von 1 Mol. JO_3H entspricht, indem x Antheile zur Bildung von phosphoriger Säure und 5 y Antheile zur Bildung von Phosphorsäure benutzt sind; es wird demnach

$$x + 5y = 1.$$

Ferner giebt die oben besprochene Analyse der entstandenen Flüssigkeit, dass für jedes Molekül reducirte Jodsäure n Atome Phosphor gelöst sind; es ist demnach

$$2x + 6y = n,$$

Digitized by Google

und aus diesen beiden Gleichungen resultirt alsdann

$$x = \frac{5n - 6}{4} \quad \text{und} \quad y = \frac{2 - n}{4}.$$

Da nun ferner nach meinen oben besprochenen Versuchen

$$(P, O^4, H^3, Aq) = (P, O^3, H^3, Aq) + 77720^c, \qquad (2)$$

wird durch Substitution dieser Werthe in die obige Gleichung (1)

$$n\,(P, O^3, H^3, Aq) + \frac{6 - 3n}{2} \cdot 77720 - \frac{3n}{2}\,(H^2, O) - (JHAq, O^3) = R;$$

die Bildungswärme der phosphorigen Säure wird demnach

$$(P, O^3, H^3, Aq) = \frac{R + (JHAq, O^3)}{n} + \frac{3}{2}\,(H^2, O) - \frac{6 - 3n}{2n}\,77720^c, \qquad (3)$$

und die Bildungswärme der Phosphorsäure wird nach Gleichung (2) um 77720^c grösser.

In der folgenden Tafel sind nun die Werthe von n und die daraus für die einzelnen Versuche No. 627—631 sich ableitende Werthe für die Bildungswärme der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure enthalten. Nach meinen publicirten Resultaten ist

$$(JHAq, O^3) = 42540^c$$
$$(H^2, O) = 68360,$$

welche die einzigen in die Formel (3) eingehenden Werthe sind. Die speciellen Resultate sind nun die folgenden:

No.	n	R	(P, O^3, H^3, Aq)	(P, O^4, H^3, Aq)
627	1,630	202950^c	226690^c	304410^c
628	1,605	204900	228020	305740
629	1,600	204900	228040	305760
630	1,630	204000	227330	305050
631	1,602	204450	227760	305480

Als Mittel wird alsdann die Wärmetönung bei der Bildung der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure aus den Elementen

Digitized by Google

$$(P, O^4, H^3, Aq) = 305290^c$$
$$(P, O^3, H^3, Aq) = 227570.$$

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Grösse n fast constant ist, d. h. es bilden sich beim Auflösen von Phosphor in Jodsäurelösung die beiden Säuren in einem fast constanten Verhältnisse. Wäre nur phosphorige Säure gebildet, müsste $n = 2$ sein; wäre dagegen ausschliesslich Phosphorsäure gebildet, müsste $n = 1{,}2$ sein; nun ist in den Versuchen $n = 1{,}602$ bis $1{,}630$, d. h. es liegt der gefundene Werth in der Mitte zwischen 2 und 1,2, denn die Hälfte der Summen ist 1,6, und es bildet demnach die Hälfte der Jodsäure Phosphorsäure, die andere Hälfte phosphorige Säure.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass die relative Menge, in welcher die beiden Säuren auftreten, nur in sehr geringer Art auf die aus der Wärmetönung des Versuches sich berechnende Bildungswärme der beiden Säuren influirt. Angenommen, es hätte sich in den besprochenen Versuchen nur phosphorige Säure gebildet, dann wäre $n = 2$, und die Formel (3) giebt alsdann, indem wir für R das Mittel 204240 setzen, die Bildungswärme der phosphorigen Säure gleich 225930° und diejenige der Phosphorsäure gleich 303650°, d. h. etwa $^1/_2$ Procent geringer als oben. Wäre im Gegentheil nur Phosphorsäure entstanden, also $n = 1{,}2$, dann hätte derselbe Werth von R die folgenden Zahlen gegeben: 230470 und 308190, die etwa 1 Procent höher als die richtigen Zahlen sind. Eine geringe Unsicherheit in der Bestimmung von n oder der Zahl der gelösten Phosphoratome übt demnach nur einen fast verschwindenden Einfluss auf's Resultat ein, und dieser Umstand ist ein sehr wesentlicher Vortheil der von mir benutzten Methode, indem sie eine verhältnissmässig scharfe Bestimmung dieser hohen Zahlen erlaubt.

Im Abschnitt 2 habe ich diejenige Wärmetönung gemessen, welche der Bildung von Phosphorsäure aus unterphosphoriger Säure in wässriger Lösung entspricht, sie beträgt

$$(PO^2H^3Aq, O^2) = (P, O^4, H^3, Aq) - (P, O^2, H^3, Aq) = 165490^c.$$

Digitized by Google

Da nun die Bildungswärme der Phosphorsäure bekannt ist, resultirt für diejenige der unterphosphorigen Säure

$$(P, O^2, H^3, Aq) = 305290^c - 165490^c = 139800^c.$$

Wird von dieser Grösse die Wärmetönung bei Auflösen von krystallisirter oder flüssiger unterphosphoriger Säure in Wasser abgezogen, so resultirt die Bildungswärme der krystallisirten und der geschmolzenen Säure, wie sie in den folgenden Tafeln enthalten ist.

4. Zusammenstellung der Resultate. Ich habe oben die Neutralisationswärme der fünf Säuren des Phosphors und der Säuren des Arsens tabellarisch zusammengestellt; hier beschränke ich mich deshalb, die übrigen besprochenen Phänomene tabellarisch zusammen zu stellen. Die Untersuchung umfasst die drei wichtigsten Säuren des Phosphors, und zwar habe ich nur die Hydrate derselben besprochen, weil diese für allgemeine Zwecke von grösserer Bedeutung sind. Später werde ich die Untersuchung auch auf die bekannten Anhydride und auf die anderen Modificationen der Phosphorsäure ausdehnen. Alle Bestimmungen der Bildungswärme beziehen sich auf den normalen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Phosphor; ich habe freilich verschiedene Untersuchungen über die andere Modification des Phosphors angestellt, ziehe aber vor, die dahin gehörigen Resultate in einem besonderen Abschnitte über isomere Körper zu besprechen.

Wo nicht anders bemerkt ist, beziehen sich die Zahlenwerthe alle auf eine Temperatur von 18—20° C. Die Lösungswärme der krystallisirten unterphosphorigen Säure musste aber wegen des niederen Schmelzpunktes der Säure bei etwa 12° stattfinden.

	Molekül.	Schmelzpunkt.	Schmelzwärme.	Specif. Gewicht der geschmolzenen Säure.	Molekularvolumen.
PO_4H_3	98 Gr.	38°,6 C.	— 2520°	1,884 bei 18°,2	52cc,02
PO_3H_3	82 „	70,1	— 3070	1,651 „ 21,2	49,66
PO_2H_3	66 „	17,4	— 2310	1,493 „ 18,8	44,20

Digitized by Google

Die Schmelzwärme ist diejenige Wärmetönung, welche beim Uebergang vom krystallisirten in den flüssigen Zustand eines Moleküls der Säure eintritt; sie ist bekanntlich negativ. Das Molekularvolumen zeigt, wie viele Cubikcentimeter das Volumen eines Moleküls der Säure beträgt, wenn die Einheit des Molekulargewichtes ein Gramm ist.

Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser.

	Krystallisirte Säuren.	Geschmolzene Säuren.
(PO^4H^3, Aq)	+ 2690^c	+ 5210^c
(PO^3H^3, Aq)	— 130	2940
(PO^2H^3, Aq)	— 170	2140

Die geschmolzenen Säuren lösen sich demnach alle unter Wärmeentwickelung, von den krystallisirten dagegen nur die Orthophosphorsäure.

Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen.

			Differenz.
Krystallisirte Säuren	(P, O^4, H^3)	= 302600^c	74900^c
	(P, O^3, H^3)	= 227700	87730
	(P, O^2, H^3)	= 139970	
Geschmolzene Säuren	(P, O^4, H^3)	= 300080	75450
	(P, O^3, H^3)	= 224630	86970
	(P, O^2, H^3)	= 137660	
Wässrige Lösungen	(P, O^4, H^3, Aq)	= 305290	77720
	(P, O^3, H^3, Aq)	= 227570	87770
	(P, O^2, H^3, Aq)	= 139800	

Die als Differenz bezeichneten Grössen drücken die Wärmetönung aus, welche stattfindet, wenn eine dieser Säuren in die nächst höhere Oxydationsstufe durch direkte Oxydation übergeführt wird und ohne dass sich der Aggregatzustand der Säure ändert.

Digitized by Google

Aus den mitgetheilten Werthen kann man die Wärmetönung berechnen, welche stattfindet, wenn die Säuren des Phosphors direkt aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser gebildet werden. Es ist nämlich

$$(P^2, O^5, Aq) + 3(H^2, O) = 2(P, O^4, H^3, Aq)$$

und ebenso für die anderen Säuren. Ich gebe unten die einer solchen Bildungsart entsprechenden Wärmetönungen, und stelle ihnen zur Seite die von Hr. Favre im Jahre 1853 angegebenen Werthe.

	Thomsen.	Favre.
(P^2, O^5, Aq)	405400°	418950°
(P^2, O^3, Aq)	250060	280800
(P^2, O, Aq)	74520	96600

Es ist demnach ein bedeutender Unterschied vorhanden; aber die älteren Versuche Herrn Favre's können wegen der benutzten Untersuchungsmethode nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen.

Wenn das Anhydrid der Phosphorsäure durch Auflösen in Wasser Orthophosphorsäure bildete, würde die Bildungswärme des Anhydrids die Differenz zwischen der obigen Grösse und der Wärmetönung beim Auflösen der Säure in Wasser. Ich habe für die letzte Reaction etwa 35600° gefunden, und daraus würde dann als Bildungswärme des Phosphorsäureanhydrids der Werth $(P^2, O^5) = 369800°$ resultiren, welcher mit dem von Abria und Andrews durch Verbrennung erhaltenen Werthen 362800 und 367800° einigermaassen übereinstimmt. Aber die Wärmetönung, welche einer Umwandlung von Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure in wässriger Lösung entspricht, ist noch unbekannt, und der eben besprochene Werth ist demnach nur approximativ. Ich werde später auf diese Untersuchung zurückkommen und auf die theoretischen Betrachtungen, zu welchen die oben gefundenen Werthe einladen.

Digitized by Google

B. Die Säuren des Arsens.

Die Säuren des Arsens zeigen zum Wasser eine bedeutend geringere Affinität als diejenigen des Phosphors. Die arsenige Säure kommt nur als Anhydrid vor, und die Arsensäure verliert leicht bei höherer Temperatur ihren ganzen Wassergehalt. Auch gegen Sauerstoff ist die Affinität geringer als beim Phosphor, und es werden die Säuren des Arsens ziemlich leicht reducirt. Während die Arsensäure sich bezüglich seiner Neutralisationsphänomene ganz der Orthophosphorsäure anschliesst, indem sowohl die Grösse der Neutralisationswärme als die Vertheilung derselben auf die 3 Natronmoleküle fast dieselbe ist (cfr. Abschnitt A), trennt dagegen die arsenige Säure sich ganz von der phosphorigen.

Die arsenige Säure, deren Neutralisationswärme ich ebenfalls oben mitgetheilt habe, gehört zu den schwächsten Säuren; sie zeigt nur die Hälfte der Neutralisationswärme der Mehrzahl der Säuren. Ein Molekül As_2O_3 in wässriger Lösung giebt mit Natronhydrat eine Wärmeentwickelung, die der Natronmenge fast proportional ist, bis diese 2 Moleküle beträgt und ist alsdann 13780°, während wässrige Lösungen von Kohlensäure, Borsäure und unterchloriger Säure, die für sehr schwache Säuren angesehen werden, doch im Mittel 20000° als Neutralisationswärme zeigen. Das Molekül As_2O_3 ist demnach wie dasjenige der Borsäure B_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure, wenn man überhaupt die Neutralisation dieser schwachen Säuren, die kaum die Reaction des Natrons aufzuheben vermögen, in ähnlicher Art wie diejenige der stärkeren Säuren auffassen darf. Das Molekül P_2O_5 dagegen bildet in wässriger Lösung 2 Moleküle einer zweibasischen Säure und sättigt demnach 4 Mol. Natronhydrat.

1. Oxydation von Arsen zu Arsensäure. Die Bestimmung der Wärmetönung bei der Oxydation des Arsens habe ich durch Processe auf nassem Wege durch-

Digitized by Google

geführt, indem diese sich stets mit grosser Genauigkeit untersuchen lassen. Wird feingepulvertes Arsen mit Brom und einer grösseren Wassermenge zusammengebracht, so bilden sich Arsensäure und Bromwasserstoffsäure, und dieser Process bildet die Grundlage der Untersuchung.

Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt. Ein kugelförmiges Gefäss von Platina wurde mit 500 Grm. Wasser beschickt und pulverförmiges Arsen hinzugesetzt. Nach Beobachtung der Temperatur wurde Brom von der Temperatur des Wassers hinzugesetzt, in solcher Menge, dass ein Theil des Arsens ungelöst blieb. Durch den Bewegungsapparat des Calorimeters wurde die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten; die anfangs durch gelöstes Brom gefärbte Flüssigkeit entfärbt sich bald vollständig, indem alles Brom in Bromwasserstoffsäure übergeführt wird, während der Ueberschuss von Arsen ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit enthält nach Beendigung des Processes nur Arsensäure und keine arsenige Säure. Nach Beobachtung der Temperatur ist der Versuch beendet, und es wird dann die Quantität des gelösten Bromwasserstoffs bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 150 Grm. der Flüssigkeit mit Silbernitrat niedergeschlagen und das Bromsilber gewogen, es sei das Gewicht a. Es ist demnach die Brommenge in 150 Grm. der Flüssigkeit gleich $\frac{80}{188} . a$. Um nun das totale Gewicht des gelösten Broms zu berechnen, muss man darauf Acht geben, dass das Wasser durch Aufnahme von Brom und Arsen sein ursprüngliches Gewicht, 500 Grm., geändert hat. Da das Gewichtsverhältniss, in welchem sich Brom und Arsen im Wasser lösen, wie 400:75 oder wie 1:0,19 ist, wird in den 150 Grm. Flüssigkeit ausser $\frac{80}{180} a$ Brom noch $\frac{80}{180} . 0{,}19 . a$ Arsen gelöst sein; der Rest ist aber Wasser, und es wird demnach die ganze für die 500 Grm. Wasser des Versuches benutzte Brommenge durch die Formel

Digitized by Google

$$B = \frac{\frac{80}{188} a \cdot 500}{150 - \frac{80}{188} \cdot 1{,}19 \cdot a}$$

berechnet.

Der chemische Process ist der folgende:

$$5Br + 4H_2O + As = 5BrH + AsO_4H_3,$$

und da die Reaction in wässrigen Lösungen stattfindet, wird die thermische Reactionsformel

$$5(Br, H, Aq) - 4(H^2, O) + (As, O^4, H^3, Aq) = R.$$

Für die Berechnung der folgenden Versuche ist zu beobachten: Die Wassermenge im Calorimeter beträgt 500 Grm., der Wasserwerth des Calorimeters ist 6 Grm.; ferner

a das aus 150 Grm. der Flüssigkeit entstandene Bromsilber,

B die totale im Versuche gelöste Brommenge,

R das Resultat auf 5 Atome Brom berechnet, indem

$$R = \frac{5 \times 80}{B} (t_b - t_a) 506.$$

(As, Br^5, Aq)

No.	T	t_a	t_b	a	B	R
632	18°,0	18°,050	20°,245	3,691 Gr.	5,301 Gr.	83800°
633	18,0	17,930	20,990	5,120 „	7,389 „	83810
634	18,0	17,110	20,050	4,943 „	7,130 „	83455

Aus der oben angegebenen Reactionsformel berechnet sich die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure es ist

$$5 \cdot 28380 - 4 \cdot 68360 + (As, O^4, H^3, Aq) = 83690^c$$

und daraus folgt

$$(As, O^4, H^3, Aq) = 215230^c.$$

Wenn die Arsensäure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid gebildet gedacht wird, dann wird die Wärmetönung, indem

$$2(As, O^4, H^3, Aq) = 3(H^2, O) + (As^2, O^5, Aq)$$
$$(As^2, O^5, Aq) = 225380^c.$$

Digitized by Google

2. Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure. Wenn eine stark verdünnte wässrige Lösung von Jodsäure in eine wässrige Lösung von arseniger Säure gegossen wird, und die letzte etwas mehr arsenige Säure enthält als durch den Sauerstoff der Jodsäure oxydirt werden kann, dann ist in wenigen Augenblicken die Jodsäure vollständig zu Jodwasserstoff reducirt, indem sich gleichzeitig Arsensäure bildet. Diesen Process habe ich für die calorimetrische Untersuchung gewählt, weil er schnell und bestimmt verläuft, und deshalb eine genaue Messung der Wärmetönung erlaubt.

Meine Jodsäurelösung hatte die Concentration $JO_3H + 1200\,H_2O$ und in jedem Versuche wurde $^1/_{50}$ Molekül oder 435,42 Grm. benutzt. Die arsenige Lösung hatte die Concentration $As_2O_3 + 750\,H_2O$, und in jedem Versuche wurde $^1/_{25}$ Molekül oder 547,92 Grm. benutzt. Da der chemische Process,

$$2JO_3H + 3As_2O_3 = 2JH + 3As_2O_5,$$

drei Mol. arsenige Säure gegen 2 Mol. Jodsäure verlangt, während in den Versuchen das Verhältniss von 2:1 benutzt wurde, war demnach ein Ueberschuss von arseniger Säure zugegen.

Es bezeichnet in der folgenden Tafel

a die Wassermenge des Behälters A (Jodsäure),

b „ „ „ „ B (arsen. Säure),

t_a und t_b die Temperatur dieser Flüssigkeiten,

t_c die Temperatur nach der Reaction.

Da der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm. beträgt und in jedem Versuche $^1/_{50}$ Mol. Jodsäure vollständig reducirt wurde, beträgt die Wärmetönung für je 2 Mol. JO_3H oder 3 Mol. As_2O_3

$$R = 100\,((t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + 8)).$$

Es wurden folgende Temperaturen beobachtet:

($2JO_3HAq$, $3As_2O_3Aq$)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R
635	432 Gr.	548 Gr.	18°,0	18°,230	17°,625	19°,425	150240^c
636	432 „	548 „	18,0	17,930	17,800,	19,385	149710

Digitized by Google

Das Mittel der beiden Versuche ist 149975°. Die thermische Reactionsformel ist

$$3(As^2O^3Aq, O^2) - 2(JHAq, O^3) = R,$$

und da dem letzten Process nach meinen publicirten Versuchen die Wärmetönung 2.42540° entspricht, wird

$$(As^2O^3Aq, O^2) = 78350°,$$

d. h. es entwickelt 1 Mol. in Wasser gelöste arsenige Säure 78350° Wärmeeinheiten, wenn es durch freien Sauerstoff zu wässriger Arsensäure oxydirt wird.

Für die direkte Oxydation von Arsen zu Arsensäure fanden wir oben den Werth

$$(As^2, O^5, Aq) = 225380°,$$

und wird von diesem der zuletzt gefundene Werth abgezogen, dann erhalten wir

$$(As^2, O^3, Aq) = 147030°,$$

als die Wärmetönung bei der direkten Oxydation von Arsen zu arseniger Säure in wässriger Lösung.

Die für die Versuche benutzte Lösung von arseniger Säure war durch Auflösen von emailleartiger Säure in Wasser dargestellt. Die Lösung wurde erst ein paar Monate nach der Darstellung benutzt und diente auch zu den oben besprochenen Neutralisationsversuchen; sie entspricht demnach wohl dem emailleartigen Anhydrid.

3. Die Lösungswärme der Säuren. Die Anhydride der Arsensäure und der arsenigen Säure lösen sich so langsam in Wasser, dass die Lösungswärme nicht direkt bestimmt werden kann. Ich benutzte deshalb die Methode die Anhydride im fein gepulverten Zustande in Natronlauge von bestimmter Stärke zu lösen. Da die Neutralisationswärme dieser beiden Säuren als wässrige Lösungen nach meinen Untersuchungen bekannt ist, hat man nur die Neutralisationswärme von der Wärmetönung beim Auflösen der Anhydride in Natron abzuziehen, um die Lösungswärme der Säuren zu erhalten. Die Concentration der Natronlösung war $NaOH + 100H_2O$ in dem Versuche

Digitized by Google

mit arseniger Säure, dagegen $NaOH + 148H_2O$ im Versuche mit dem Arsensäureanhydrid.

Der Versuch mit der Arsensäure wurde durch direktes Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. $As_2O_5 = 5{,}75$ Grm. Anhydrid in einer 800 Grm. Wasser und $^3/_{10}$ Mol. NaOH enthaltenden Flüssigkeit; die beobachtete Wärmetönung war die folgende:

$(As^2O^5, 12\,NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	R
637	$19^0{,}5$	$18^0{,}125$	$20^0{,}625$	80800^c

indem

$$R = 40 \,.\, 808\,(t_b - t_a).$$

Der Versuch mit der arsenigen Säure wurde dagegen nach der Mischungsmethode angestellt. Es wurde $^1/_{16}$ Mol. fein gepulverter arseniger Säure, d. h. 12,375 Grm. mit 450 Grm. Wasser zusammengerührt und dann mit einer 450 Grm. Wasser und $^1/_4$ Mol. NaOH enthaltenden Flüssigkeit gemischt. Es war nothwendig, diesen Weg einzuschlagen, weil die arsenige Säure in fein gepulvertem Zustande sich nur schwierig vom Wasser benetzen lässt. Die Wärmetönung war folgende:

$(As^2O^3, 4\,NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
638	$17^0{,}5$	$17^0{,}305$	$17^0{,}530$	$17^0{,}935$	7520^c

indem

$$R = 16\,(450\,(t_c - t_b) + 458\,(t_c - t_b)).$$

Nach meinen im Anfang dieses Abschnittes mitgetheilten Resultaten giebt 1 Mol. As_2O_5 in wässriger Lösung mit 12 NaOH eine Wärmeentwickelung von $2 \,.\, 37400^c$; da ferner

$$(As^2O^5, Aq) + (As^2O^5Aq, 12\,NaOHAq) = (As^2O^5, 12\,NaOHAq),$$

und da wir für die letzte Reaction (oben No. 637) 80800^c gefunden haben, erhält man

Digitized by Google

$$(As^2O^5, Aq) = + 6000^c;$$

es löst sich demnach ein Mol. As^2O^5 in Wasser unter einer Wärmeentwickelung von 6000 Wärmeeinheiten. Ich habe oben mitgetheilt, dass das Phosphorsäureanhydrid unter denselben Umständen 35600^c giebt, und es folgt demnach, dass die Arsensäure eine bedeutend geringere Affinität zum Wasser besitzt, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Nach meinen ebenfalls oben mitgetheilten Resultaten entwickelt eine wässrige Lösung, welche 1 Mol. As_2O_3 enthält, mit 4 Mol. Natronhydrat 15070^c, während wir hier (No. 638) für die Lösung des Anhydrids in derselben Natronmenge nur 7520^c fanden; es wird demnach nach derselben Formel wie für die Arsensäure geltend:

$$(As^2O^3, Aq) = - 7550^c.$$

Es löst sich demnach die emailleartige arsenige Säure in Wasser unter Wärmeabsorption. Dieses deutet darauf hin, dass sie keine Affinität für's Wasser besitzt, und dass ihre wässrige Lösung als das Anhydrid enthaltend betrachtet werden muss.

Die Lösungswärme des krystallisirten Arsensäuretrihydrates AsO_4H_3 habe ich ebenfalls untersucht. In jedem Versuche wurde $^1/_6$ Mol. oder 23,67 Grm. in 700 Grm. Wasser gelöst und folgende Wärmetönung gefunden:

(AsO_4H_3, Aq)

No.	T	t_a	t_b	R
639	18°,6	18°,580	18°,485	— 402^c
640	18,6	18,510	18,415	— 402

Es löst sich demnach das Arsensäurehydrat AsO_4H in Wasser unter Wärmeabsorption, während die krystallisirte Orthophosphorsäure sich unter Wärmeentwickelung (2690^c) löst.

Die der Bildung von Arsensäurehydrat aus Anhydrid und Wasser begleitende Wärmetönung findet sich nach folgender Formel:

Digitized by Google

$$(As^2O^5, 3H^2O) + 2(AsO^4H^3, Aq) = (As^2O^5, Aq),$$

und nach den oben mitgetheilten Resultaten wird dann

$$(As^2O^5, 3H^2O) = 6800^c,$$

d. h. wenn 3 Mol. Wasser sich mit dem Anhydrid der Arsensäure zu Hydrat verbinden, ist die Wärmetönung 6800°; dieses ist nur eine geringe Wärmemenge, besonders wenn man diejenige abziehen wollte, die vom Wasser beim Erstarren abgegeben wird, und die für 3 Mol. 4320° beträgt. Bei der Phosphorsäure beträgt die die ähnliche Bildung des Hydrates aus dem Anhydrid begleitende Wärmeentwickelung etwa 30000°.

Für die Lösungswärme der Säuren des Arsens haben wir demnach folgende Werthe:

$$\begin{aligned}(As^2O^3, Aq) &= -\ 7550^c\\ (As^2O^5, Aq) &= +\ 6000\\ (AsO^4H^3, Aq) &= -\ 400\\ (As^2O^5, 3H^2O) &= +\ 6800.\end{aligned}$$

Werden diese Werthe mit den oben für die Bildung der Säuren aus den Elementen gefundenen Wärmetönungen combinirt, dann erhält man die Bildungswärme der Anhydride und des Arsensäurehydrats. Es ist nämlich

$$(As^2, O^5) + (As^2O^5, Aq) = (As^2, O^5, Aq)$$
$$(As, O^4, H^3) + (AsO^4H^3, Aq) = (As, O^4, H^3, Aq) \text{ u. s. w.},$$

und mit Benutzung der jetzt bekannten Werthe findet man für die Säuren des Arsens folgende Wärmetönungen:

Bildungswärme der Anhydride	(As^2, O^5)	$= 219380^c$
	(As^2, O^3)	$= 154580$
Bildungswärme des kryst. Arsensäurehydrats	(As, O^4, H^3)	$= 215630$
Bildungswärme der Säuren in wässriger Lösung	(As^2, O^5, Aq)	$= 225380$
	(As^2, O^3, Aq)	$= 147030$
	(As, O^4, H^3, Aq)	$= 215230$
Oxydationswärme der arsenigen Säure	(As^2O^3, O^2)	$= 64800$
	(As^2O^3Aq, O^2)	$= 78350$
Hydratbildung	$(As^2O^5, 3H^2O)$	$= 6800$
Lösungswärme	(As^2O^5, Aq)	$= 6000$
	(As^2O^3, Aq)	$= -7550$
	(AsO^4H^3, Aq)	$= -\ 400$

Digitized by Google

Die älteren Resultate Hrn. Favre's bezüglich der Wärmetönung der Bildung dieser Säuren stimmen mit meinen Resultaten recht gut überein, nämlich:

	Thomsen.	Favre.
(As^2, O^5, Aq)	225380°	221670°
(As^2, O^3, Aq)	147030	143380
$(As^2 O^3, Aq)$	— 7550	— 7350

Die Zahlen des Herrn Favre sind demnach etwa $2^1/_2$ Procent zu gering.

4. Das Arsen giebt demnach mit dem Sauerstoff durchgehend eine bedeutend geringere Wärmeentwickelung als der Phosphor. Die Bildung des Arsensäureanhydrids ist von einer Wärmeentwickelung von 219380° begleitet, während sie für das Phosphorsäureanhydrid annähernd 369800° ist. Für die Orthoarsensäure im krystallisirten Zustande beträgt sie 215630°, während der Orthophosphorsäure 302600° entspricht. Auch der Uebergang von der niederen zur höheren Oxydationsstufe ist beim Arsen von einer bedeutend geringeren Wärmeentwickelung begleitet als beim Phosphor; wenn ein Mol. As_2O_3 in wässriger Lösung durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in Arsensäure übergeht, beträgt die Wärmetönung 78350°, während ein Mol. P_2O_3 in wässriger Lösung bei der ähnlichen Oxydation eine Wärme von $2 . 77720°$ abgiebt, oder sehr nahe die doppelte Quantität. Man wird sich aus meinen früheren Publicationen erinnern, dass ein Mol. N_2O_3 unter ähnlichen Umständen, wenn es zu Salpetersäure oxydirt wird, 36400° giebt, und die Oxydationswärme steht in diesen drei verwandten Processen in einem annähernd einfachen Verhältnisse, nämlich

$$(N^2O^3Aq, O^2) = 1 . 36400° = 36400°$$
$$(As^2O^3Aq, O^2) = 2 . 39175 = 78350$$
$$(P^2O^3Aq, O^2) = 4 . 38860 = 155440$$

Ich habe oft früher nachgewiesen, dass die Wärmetönungen analoger Processe oft als Multipla einer Grösse, die um 19000° herum liegt, hervortreten und die genannten Processe möchten ein ferneres Beispiel sein.

Digitized by Google

Die Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, des Phosphorsäureanhydrids und des Arsensäureanhydrids zeigen ähnliche einfache Verhältnisse:

Flüssige Säuren	(P, O^4, H^3)	$= 300080^c$	$= 4 . 75020$
	(P, O^3, H^3)	$= 224630$	$= 3 . 74880$
Lösungen	(P,O^4,H^3,Aq)	$= 305290$	$= 4 . 76310$
	(P,O^3,H^3,Aq)	$= 227570$	$= 3 . 75860$
Anhydride	(P^2, O^5)	$= 369800$	$= 5 . 73960$
	(As^2, O^5)	$= 219380$	$= 3 . 73130$
	(As^2, O^3)	$= 154580$	$= 2 . 77290.$

Bekanntlich oxydirt Jod eine alkalische Lösung von arseniger Säure sehr leicht, während es auf eine wässrige Lösung derselben Säure fast nicht einwirkt. Es zeigen nun die gefundenen Werthe der hier stattfindenden Processe, dass die letzte Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet sein würde; denn es ist

$$(As^2O^3Aq, J^4) = (As^2O^3Aq, O^2) + 4(J, H, Aq) - 2(H^2, O)$$
$$-5690 = 78350^c + 52680^c - 136720^c$$

Die Reaction würde demnach von einer Wärmeabsorption von 5690^c begleitet werden; sie findet aber nicht Statt. Wird dagegen Natron oder kohlensaures Natron hinzugesetzt, dann ändert sich die Sache, indem dann die Neutralisationswärme der sich bildenden 6 Moleküle Säure hervortritt, während nur die schwache Affinität des Natrons zur arsenigen Säure zu überwinden ist, die hinzukommenden Wärmetönungen sind alsdann für die Neutralisation von

4 Mol. Jodwasserstoffsäure	$= 4 . 13750$	$= 55000^c$
2 Mol. Arsensäure	$= 2 . 37400$	$= 74800$
		129800
— 1 Mol. arsenige Säure		15580
	Ueberschuss	114220^c

und der Oxydationsprocess findet unter diesen Umständen unter bedeutender Wärmeentwickelung statt. Selbst wenn das Natron als doppeltkohlensaures Salz zugegen ist und

Digitized by Google

die Kohlensäure gasförmig durch den Process ausgetrieben wird, wozu nach meinen publicirten Untersuchungen $6.16910^c = 101460^c$ verbraucht werden, wird noch stets der Process unter Wärmeentwickelung verlaufen.

Wird anstatt Jod entweder Brom oder Chlor zur Oxydation benutzt, dann kann sie selbst ohne Mitwirkung von Natron stattfinden; denn anstatt der Bildungswärme von 4 Mol. Jodwasserstoffsäure, 52680°, tritt alsdann diejenige von 4 Mol. Brom- oder Chlorwasserstoffsäure ein, 113520 oder 157280°, welche jene weit überschreiten und den Process unter starker Wärmeentwickelung stattfinden lassen.

Wenn man anstatt arsenige Säure phosphorige Säure durch Jod, Brom oder Chlor in wässriger Lösung oxydirt, dann wird die Wärmetönung sehr beträchtlich, denn anstatt des Gliedes $(As^2O^3Aq, O^2) = 78350^c$, tritt alsdann $(P^2O^3Aq, O^2) = 2.77720^c$ auf, d. h. fast der doppelte Werth. Merkwürdigerweise geht aber die Oxydation der phosphorigen Säure nur langsam vor sich. Wir haben oben die Oxydation zur quantitativen Bestimmung mittelst Bromwasser vollzogen, welches am schnellsten zu wirken scheint, aber der Process dauert doch mehrere Minuten. Chlorwasser und phosphorige Säure können mehr als 15 Minuten auf einander reagiren, ehe die Reaction beendet ist, obgleich beide Körper als in Wasser gelöst innig gemischt sind. Sehr wahrscheinlich liegt die Ursache in der verschiedenen Constitution der beiden Lösungen. Die wässrige Lösung der arsenigen Säure enthält das Anhydrid As_2O_3; man darf wohl nicht bezweifeln, dass dem so ist, nachdem es bewiesen ist, dass die arsenige Säure sich in Wasser unter starker Wärmeabsorption löst, während in fast allen Fällen, wo eine nachweisbare Hydratbildung stattfindet, der Körper sich unter Wärmeentwickelung löst. Wenn nun Chlor oder Brom auf eine solche Lösung wirken, werden 4 Mol. Wasser zersetzt, die 4 Atome Wasserstoff verbinden sich direkt mit dem Chlor und die 4 Partikel (Halbmoleküle) Hydroxyl addiren sich direkt zum Anhydrid, wodurch die Pyroarsensäure entsteht,

Digitized by Google

welche durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in 2 Mol. Orthoarsensäure übergeht:

$$\underbrace{Cl_4 + H_4}\ \underbrace{H_4O_4 + P_2O_3} + OH_2.$$

Verschieden ist aber der Process bei der Reaction von Chlor auf gelöste phosphorige Säure, denn diese ist als Hydrat in der Lösung zugegen; wird die phosphorige Säure als

$$OP\begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$$

aufgefasst, was wohl als die wahrscheinlichste Constitutionsformel zu betrachten ist, dann muss das Molekül durch die Reaction von Chlor und Wasser, wenn es in Phosphorsäure übergeführt werden soll, in seiner inneren Anordnung geändert werden, indem sich entweder das Radical PO oxydirt, oder das eine Wasserstoffatom zu Hydroxy wird; d. h. entweder

$$O_2P\begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases} \text{ oder } OP\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese stärkere Aenderung im Bau des Moleküles eine längere Zeit zur Vollendung fordert als diejenige, welche dem Uebergang von arseniger Säure zu Arsensäure entspricht. Ich werde diese Sache näher in einer Abhandlung über die Constitution dieser Säuren besprechen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Januar 1875.

Digitized by Google

Ueber Arabin;

von

C. Barfoed.[1])

Im Jahre 1854 hat Neubauer eine Untersuchung veröffentlicht[2]), woraus hervorgeht: 1) dass Arabin, welches durch Fällung einer salzsäurehaltenden Lösung von arabischem Gummi mittelst Weingeistes und durch wiederholte Behandlung des Niederschlages auf dieselbe Weise gereinigt ist, einen deutlichen sauren Charakter besitzt, — 2) dass eine wässrige Lösung von vollkommen reinem Arabin nicht durch Weingeist allein gefällt wird, sondern erst, wenn ein wenig Salzsäure, Chlornatrium oder dergl. zugleich zugesetzt wird, — 3) dass, während noch feuchtes Arabin in Wasser leicht löslich ist, es sich nach vollständigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht mehr darin auflöst, sondern nur zu einer froschlaichartigen Gallerte aufquillt — und 4) dass solches unlösliches Arabin sich durch Zusatz von alkalischen Stoffen wieder löst. — Drei Jahre später hat er diese Untersuchung wieder aufgenommen[3]), zum Theil aus dem Grunde, „weil die Resultate seiner Arbeit von Manchem in Zweifel gezogen sind"; seine neuen Versuche haben indessen seinen früheren Ausspruch bestätigt.

Ich habe vor einigen Jahren (1870—71) eine besondere Veranlassung gehabt, diese Arbeit durchzugehen, und ich kann nur die darin angeführten Resultate in allen wesentlichen Punkten bestätigen. In Bezug auf den dritten Punkt, den Uebergang des löslichen Arabins oder, wie Neubauer es später benennt, der Arabinsäure (Gummisäure) in die unlösliche Modification (jetzt gewöhnlich als Metagummisäure betrachtet), habe ich ein Verhalten beob-

---

[1]) Aus: Det Kongelige dansse Widenssabernes Selstkabs Oversigten. 1873. — Vom Verfasser als Manuscript mitgetheilt.

[2]) Dies Journal 1854. **62**, 193.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 1857. **102**, 105.

Digitized by Google

achtet, welches ich nicht erörtert finde und darum hier mittheilen werde. Ich habe nämlich gefunden, dass die Gummisäure bisweilen ohne Trocknen die erwähnte Veränderung erleidet, und, was viel wichtiger ist, dass sie im Gegensatz dazu unter gewissen Umständen in einem Zustande erhalten werden kann, wo sie sich bei 100° trocknen lässt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, also ohne in Metagummisäure verwandelt zu werden.

Ersteres habe ich zum ersten Male bei einem Gummi beobachtet, welches in jeder Beziehung als eine Waare von der besten Sorte (gi. arab. elect.) angesehen werden musste und geradezu, wie es eingekauft war, angewandt wurde. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Mucilago gewöhnlicher Stärke gelöst, der Schleim wurde dann zuerst mit verdünnter Salzsäure bis zu ziemlich starker saurer Reaction[1]) und gleich darauf mit 3—4 Vol. Weingeist von 93 pCt. gemischt. Nach Auswaschen mit Weingeist wurde der noch feuchte Niederschlag wieder in Wasser gelöst, die Lösung wieder mit Salzsäure und Weingeist gemischt, und die so zum zweiten Mal gefällte Gummisäure mit Weingeist abgespült und in einem bedeckten Glase mit Weingeist von 93 pCt. 48 Stunden hingestellt, ehe sie auf's Filter gebracht und vollständig aus-

[1]) Bei der Darstellung der Gummisäure bin ich sowohl hier wie späterhin von Neubauer darin abgewichen, dass ich nicht wie er nur so viel Salzsäure, dass die Mischung schwach sauer wurde, sondern in einem etwas grösseren Verhältnisse zugesetzt habe, damit der Kalk und die anderen Basen, die im Gummi mit der Gummisäure verbunden sind, dieser leichter entzogen werden. — Um den Einfluss, den die Unlöslichkeit des gummisauren Kalks in Weingeist bei dieser Arbeit haben kann, zu erläutern, will ich hinzufügen, dass eine Mischung von reiner Gummisäure (ein Theil der weiter unten unter d erwähnten, zwölf Mal gereinigten Säure) und Chlorcalcium mit Weingeist einen Niederschlag gab, der nach Filtration (das Filtrat reagirte deutlich sauer, enthielt also durch die Gummisäure freigemachte Salzsäure), Auswaschen mit Weingeist bis zu Entfernung des Chlors, Trocknen u. s. w., 2,17 pCt. Kalk enthielt (also beinahe eben so viel wie natürliches Gummi), — und dass eine andere ähnliche Mischung, die mit einer erheblichen Menge Salzsäure versetzt war, auf dieselbe Weise einen Niederschlag gab, der 0,89 pCt. Kalk enthielt.

Digitized by Google

gewaschen wurde. Unmittelbar nach diesem Auswaschen, also ohne auf irgend eine Weise getrocknet gewesen zu sein, löste sie sich nicht mehr in Wasser auf, sondern gab damit nur eine dicke Gallerte. (Siehe weiter unten das bis zu 100° erwärmte Gummi.)

Man könnte vermuthen, dass die Veränderung der Gummisäure in diesem Falle nur von langem Stehen mit dem Weingeist herrührt, welcher durch sein Vermögen, Wasser anzuziehen, vielleicht dieselbe Wirkung auf den Niederschlag wie das Trocknen ausüben möchte. Allein ein anderes Gummi, welches eine eben so gute Waare wie das hier angewandte bildete und auf dieselbe Weise behandelt wurde, gab eine Gummisäure, die nach eben so langem Stehen mit Weingeist von derselben Stärke, zum Theil sogar von 98 pCt., vollkommen löslich blieb und erst durch Trocknen bei 100° die Löslichkeit verlor.

Nach dem Ausfalle dieser und anderer ähnlichen Versuche, wo die Löslichkeit erst beim Trocknen und dann wieder in einigen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen aber erst bei 100° eintrat, halte ich dafür, dass Neubauer's oben angeführter dritter Satz etwas anders formulirt werden muss, nämlich so: dass Gummisäure (Arabinsäure, Arabin), die aus einem bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Schleime (das Nähere hierüber s. unten) ausgeschieden ist, geneigt ist, in eine unlösliche Modification überzugehen, dass die Leichtigkeit aber, womit dieses geschieht, wesentlich von der näheren Beschaffenheit des angewandten Gummi abhängt; in einigen Fällen tritt die Veränderung während des Auswaschens ein, in anderen während des Trocknens bei gewöhnlicher Temperatur, und wieder in anderen erst bei 100°.

Wodurch aber der in solcher Beziehung nachweisbare Unterschied zwischen den Gummisorten des Handels bedingt ist, wird gewiss nicht leicht auszufinden sein, und es muss dahingestellt sein, ob er vielleicht in Verbindung mit der Gattung des Baumes oder mit den Boden- oder Witterungsverhältnissen u. s. w. steht. — Dass die Temperatur, welcher das Gummi ausgesetzt gewesen ist, in

Digitized by Google

der genannten Beziehung Einfluss haben kann, lehrt ein Versuch, wo das nämliche Gummi eine ungleich lösliche Gummisäure gab, wenn es das eine Mal geradezu angewandt wurde, und das andere Mal erst ein Paar Stunden bei 100° gestanden hatte. Im ersten Falle war die Gummisäure sowohl nach der ersten wie nach der zweiten Behandlung mit Salzsäure und Weingeist löslich, in dem zweiten Falle wurde sie dagegen gleich nach der ersten Behandlung des Schleims mit Salzsäure und Weingeist in nur ausgewaschenem, nicht getrocknetem Zustande durch Wasser gallertartig. Aber auch dieses Verhalten trifft nicht immer zu; ich habe Gummi gehabt, welches in dieser Beziehung keine wahrnehmbare Veränderung bei 100° erlitt.

Die Beobachtung, dass das Bestreben der Gummisäure, sich in Metagummisäure umzubilden, durch vorausgehende Erwärmung des Gummi gesteigert werden konnte, gab der Vermuthung Raum, dass ein längeres Stehen mit Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, vielleicht die entgegengesetzte Wirkung haben könnte. Folgende Versuche zeigen, dass dieses wirklich der Fall ist. Bei einem jeden derselben wurde das Gummi zuerst bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Schleim von gewöhnlicher Stärke gelöst; selbstverständlich wurde die nämliche Gummisorte benutzt.

a) Ein Theil wurde im frisch bereiteten Zustande mit verdünnter Salzsäure und Weingeist behandelt und der Niederschlag ausgewaschen, bis er ganz chlorfrei war. Die so erhaltene Gummisäure löste sich, auch nach dem Trocknen bei 100°, vollständig in Wasser auf; aber nachdem sie noch ein Mal auf dieselbe Weise behandelt war[1]), fing sie an Veränderung zu zeigen. Sie vertrug nämlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet

[1]) Hier und anderswo in dieser Mittheilung ist dieses so zu verstehen; dass nur ein Theil des ausgewaschenen Gumminiederschlages zum Trocknen hingesetzt wurde, um darnach in Bezug auf die Löslichkeit geprüft zu werden. Die weitere Behandlung mit Salzsäure und Weingeist fand also nur mit dem übrigen, nicht getrockneten Theil

Digitized by Google

zu werden, aber nach Trocknen bei 100° gab sie mit Wasser eine dicke Gallerte.

b) Ein zweiter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur hingesetzt und darnach auf dieselbe Weise wie der vorhergehende behandelt. Die ausgeschiedene Gummisäure war auch nach der zweiten Behandlung mit Salzsäure u. s. w. beinahe ganz löslich nach dem Trocknen bei 100°; sie hinterliess nur einige wenige Flocken. Ein drittes Mal auf dieselbe Weise behandelt, wurde sie nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur etwas gallertartig, uud nach dem Trocknen bei 100° sehr gallertartig durch Zusatz von Wasser.

c) Ein dritter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 15 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur hingesetzt und darauf wie die vorhergehenden behandelt. Als die ganze Behandlung sieben Mal wiederholt war, fing die Gummisäure nach dem Trocknen bei 100° an, sich weniger leicht zu lösen, allein erst nach der zehnten Behandlung wurde sie, ebenfalls nach dem Trocknen bei 100°, dick gallertartig mit Wasser.

d) Ein vierter frisch bereiteter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden in den Trockenschrank des Dampfapparates gestellt und die eine Hälfte dieses Schleimes wie oben behandelt (was die andere Hälfte betrifft, siehe unten). Die daraus ausgeschiedene, bei 100° getrocknete Gummisäure blieb löslich, so lange der Versuch fortgesetzt wurde, d. h. bis die ganze Behandlung zwölf Mal wiederholt war. — Nach der fünften Behandlung wurde sie in Bezug auf feuerfeste Stoffe geprüft; sie hinterliess keine Asche und konnte also weder damals noch später anwesendem Kalk oder dergl. ihre Löslichkeit verdanken.

---

statt. Das Trocknen der Niederschläge bei 100° ist überall durch Stehen während 24 Stunden in dem Trockenschranke des Dampfapparates ausgeführt.

Digitized by Google

Also: Eine Lösung des nämlichen Gummi bedurfte in den drei ersten Fällen nach ihrem Alter einer zwei, drei und zehn Mal wiederholten Behandlung mit Salzsäure und Weingeist, damit die darin enthaltene Gummisäure in unlösliche Form hervortreten konnte, und gab in dem vierten Falle, wo sie erwärmt war, gar keine unlösliche Gummisäure. — Ich habe noch hinzuzufügen, dass ein Gummi von einem anderen Einkaufe, welches auf dieselbe Weise wie das unter d angewandte behandelt wurde, sich ganz eben so verhielt; die ganze Behandlung wurde 12 Mal wiederholt, ohne dass die bei 100° getrocknete Gummisäure löslich zu sein aufhörte.

Um durch einen Versuch in entgegengesetzter Richtung von d zu sicherer Kenntniss über den Einfluss der höheren Wärme auf das gelöste Gummi zu gelangen, wurde die andere Hälfte des dort bereiteten Schleimes im Wasserbade bis zur Trockniss verdunstet und das zurückbleibende Gummi 24 Stunden lang im Trockenschranke des Dampfapparates verweilen lassen, darauf in kaltem Wasser gelöst und der Schleim wie oben mit Salzsäure und Weingeist behandelt. Nachdem diese Behandlung fünf Mal wiederholt war, löste sich die Gummisäure nach dem Trocknen bei 100° nicht mehr auf, sondern gab eine dicke Gallerte mit Wasser. Also: Das nämliche Gummi, welches das Vermögen, unlösliche Gummisäure zu geben verloren hatte, hat jetzt seine ursprüngliche Beschaffenheit zum Theil wieder erlangt.

Aus längere Zeit aufbewahrt gewesenem Gummischleime dargestellt, bildet die Gummisäure also einen mehr ausgeprägten Gegensatz zu der Metagummisäure, als Neubauer's Arabinsäure. Ob sie in der Natur in einer solchen Form vorkommt, oder ob der gummisaure Kalk (Kali u. s. w.), wie er in dem erwärmten Schleime enthalten ist, seinen natürlichen Repräsentant hat, wie der künstlich dargestellte metagummisaure Kalk seinen Repräsentant in dem Cerasin hat, muss die Zukunft lehren. Aber es scheint mir jedenfalls klar, dass Neubauer's Arabinsäure zwischen der von mir dargestellten, auch in trocknem Zustande lös-

Digitized by Google

lichen Gummisäure und der Metagummisäure in der Mitte steht, indem sie einerseits das geradezu lösliche Kalksalz, woraus das Gummi wesentlich besteht, bildet, und ebenso im löslichen Zustande daraus abgeschieden werden kann, was mit der Metagummisäure in ihren Verbindungen nicht der Fall ist, — und andrerseits recht leicht, obwohl nicht immer gleich leicht, in Metagummisäure übergeht, was mit der aus dem erwärmten Schleime ausgeschiedenen Gummisäure nicht der Fall ist. Von dem mehr oder weniger vorgerückten Zwischenzustande, worin die Arabinsäure im gewöhnlichen Gummi enthalten ist, lässt sie sich vollständig nach beiden Richtungen umbilden, nach der einen nämlich, wie Gelis gezeigt hat, durch Erwärmen des festen Gummi bis zu 150°, und nach der anderen, wie ich hier gezeigt habe, durch längeres Erwärmen des gelösten Gummi.

Indessen lässt die Gummisäure, die auf angeführte Weise dargestellt ist, sich wieder in Metagummisäure umbilden, namentlich wenn sie bis über 100° erwärmt wird. Bei 130° ist die Umbildung sogar ziemlich vollständig. Ich setzte Gummisäure, die auf genannte Art 12 Mal mit Salzsäure und Weingeist behandelt war und ihre Löslichkeit durch 24stündiges Stehen bei 100° nicht verlor, während 3 Stunden einer Temperatur von 130° aus und fand, dass sie dadurch so gut wie unlöslich geworden war. Selbst nach mehreren Tagen war sie durch Stehen mit Wasser nur zu klaren, gallertartigen Klümpchen aufgequollen, und als Pulver angewandt, gab sie auf dieselbe Weise eine dicke, gallertartige Masse, die nach Umrühren mit mehr Wasser sich in der Ruhe als Bodensatz absetzte. In der darüber stehenden Flüssigkeit war so gut wie nichts gelöst; sie gab nach Abgiessen auf Zusatz von Alkohol und ein wenig Salzsäure einen überaus schwachen Niederschlag und enthielt also nur eine sehr geringe Menge von löslicher Gummisäure.

Auch durch langes Aufbewahren in festem Zustande erleidet solche Gummisäure einige Veränderung in Bezug auf ihre Löslichkeit und nähert sich alsdann wieder

Digitized by Google

Neubauer's Arabinsäure. Ich trocknete den grössten Theil der bei dem Versuche d erhaltenen Säure bei gewöhnlicher Temperatur und liess sie darauf in einem verschlossenen Glase 16 Monate stehen. Als ich jetzt ihre Löslichkeit prüfte, fand ich keine Veränderung; sie löste sich gut auf, und ihre Lösung liess sich auf gewöhnliche Weise filtriren. Aber wenn ich sie zuerst 24 Stunden bei 100° stehen liess, dann wurde sie von dem Wasser viel schwieriger als früher gelöst, und die Lösung liess sich nicht geradezu, sondern nur mittelst der Wasserluftpumpe von dem nach 24stündiger Einwirkung noch ungelösten Theile abfiltriren. Das Filtrat gab mit Alkohol und ein wenig Salzsäure einen reichlichen Niederschlag, der sich wie Gummisäure verhielt und namentlich mit grösster Leichtigkeit sich in Wasser löste.

Aus Obigem folgt:

1. Dass der Uebergang der löslichen Arabinsäure in unlösliche Arabinsäure (Metagummisäure) nicht von ihrer Reinheit und ihrem Trockenheitszustande allein bedingt ist, sondern auch von der Art, wie das verwendete Gummi behandelt worden ist. Er tritt leichter ein, wenn das Gummi in trocknem Zustande erwärmt gewesen ist, bevor es gelöst wurde, um mit Salzsäure und Alkohol weiter behandelt zu werden, — und schwieriger, wenn das Gummi als Lösung lange gestanden hat oder erwärmt worden ist, bevor es weiter behandelt wurde, so dass:

2. Gummisäure, die aus einer Gummilösung, die 24 Stunden bei 100° gestanden hat, dargestellt ist, sogar ganz die von Neubauer nachgewiesene Eigenschaft der Arabinsäure fehlt: nicht bei 100° getrocknet werden zu können, ohne die Löslichkeit zu verlieren. Solches geschieht erst bei einer höheren Wärme (130°).

3. Solche Gummisäure (2) steht also im deutlicheren Gegensatze zu der Metagummisäure als die aus gewöhnlichem Gummi dargestellte Arabinsäure, welch letztere im Ganzen als ein bald weniger, bald mehr vorgerücktes Zwischenglied zwischen jenen beiden hervortritt.

Digitized by Google

Ueber ungeformte Fermente und ihre Wirkungen.

IV. Abhandlung.

Ueber den Einfluss der Zeit, der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen und der Temperatur auf die Menge des vom Emulsin zersetzten Amygdalins;

von

E. Marckwort und **G. Hüfner.**

Es ist bekannt, dass die Wirksamkeit ungeformter Fermente eben so wohl an ein Intervall zwischen bestimmten Temperaturgrenzen wie an die Concentration der Flüssigkeit gebunden ist, innerhalb welcher der von ihnen angeregte Process abläuft; und es ist ebenso bekannt, dass die Quantität der durch die Fermentwirkung zerstörten Moleküle von der Zeit abhängt, während der das Ferment thätig ist.

Versuche, welche dieses beweisen, sind schon längst mit verschiedenen Fermenten angestellt: so von Brücke mit Pepsin[1]), von Cohnheim mit Ptyalin[2]), von Schwarzer mit Diastase[3]), von Paschutin mit Speichel[4]) etc.

Wir selber haben uns bemüht, den Einfluss jener physikalischen Bedingungen auf die Menge der vom Fermente gethanen Arbeit der Reihe nach durch Versuche über die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin genauer zu studiren. Unsere Versuche sollten uns zu gleicher Zeit dazu dienen, gewisse Vorstellungen, die wir über das Wesen der Fermentwirkung hegten, auf ihre Zulässigkeit zu prüfen.

---

[1]) Wiener Sitzungsberichte **37**, 131 und **43** (1862), 601.
[2]) Archiv für patholog. Anatomie **8**, 241.
[3]) Dies. Journ. [2] **1**, 215.
[4]) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv 1871, 454.

Digitized by Google

Wir wählten Emulsin und Amygdalin zu Versuchsobjecten, weil sich 1) von beiden vollkommene Lösungen herstellen lassen, und weil hier 2) die Menge der vom Fermente zersetzten Moleküle jedes Mal leicht und hinlänglich genau durch Titrirung der gebildeten Zuckermenge bestimmbar ist.

Bei Ausführung der Versuche selber bedienten wir uns stets nur kleiner Flüssigkeitsmengen. Von der Amygdalinlösung wurden meist nur 10 Cubikcentimeter, blos in einer einzigen Versuchsreihe wurden deren 20 verwandt; von der glycerinigen Emulsinlösung dagegen sogar immer nur wenige Tropfen. Auf solche Weise war es nicht allein möglich, mit gewöhnlichen Probirgläschen zu operiren, sondern genügten uns zu unseren Experimenten auch kürzere Zeiträume, solche von 5—30 Minuten. Der Gehalt der Amygdalinlösung betrug in den meisten Fällen 0,5, nur einmal 0,6 %. Die Emulsinlösung war sehr verdünnt; bei unserer jetzigen Unkenntniss über die wahre Grösse des Emulsinmoleküls haben wir jeden Versuch, ihren Gehalt an Emulsin quantitativ bestimmen zu wollen, unterlassen.

Ein mit Temperaturregulator versehenes, 4 Liter fassendes Wasserbad diente zur Aufnahme und Erwärmung der Gläschen.

Zur Titrirung der gebildeten Zuckermengen verwandten wir ferner die Fehling'sche Flüssigkeit, zum Zurücktitriren eines Ueberschusses der letzteren eine Milchzuckerlösung. Die Werthe der beiden Flüssigkeiten standen zu einander in einem solchen Verhältnisse, dass 5 Ccm. der Fehling'schen Lösung in der Regel 4,5 Ccm. der Milchzuckerlösung entsprachen. — Durch eine hinreichende Anzahl von Vorversuchen hatten wir uns überzeugt, dass wir im Stande waren, den Milchzucker in einer Flüssigkeitsmenge von 20 Ccm. noch bis auf 0,0007 Grm. mit Sicherheit zu bestimmen, und dass Spuren von Bittermandelöl und Blausäure, der Lösung beigefügt, das Absitzen des Kupferoxyduls zwar einigermaassen erschweren,

Digitized by Google

die Schärfe der Bestimmung aber in keiner Weise beeinträchtigen.

Zu bemerken ist noch, dass jeder einzelne Versuch zur Controle mehrere Male und zwar mit demselben Probirgläschen wiederholt ward, — letzteres, damit nicht etwa Verschiedenheiten in der Wanddicke verschiedener solcher Röhrchen eine ungleich rasche oder eine ungleich hohe Erwärmung bei den einzelnen Controlversuchen bedingen möchten.

Genauere Angaben über die Mengenverhältnisse der verwandten Lösungen, über die Dauer ihrer gegenseitigen Einwirkung, sowie über die Höhe der eingehaltenen Temperatur finden sich in den unten jedesmal mitgetheilten Tabellen.

Ueber den Einfluss der Zeit. Statt aller ausführlichen Beschreibung folgen hier sogleich die Tabellen mit den Resultaten, welche sich aus den hierauf bezüglichen Versuchen ergeben haben.

Versuchsreihe I.

Versuchsnummer.	Amygdalinlösung in Cc.	Emulsinlösg. in Tropfen.	Temperatur.	Zeit in Minuten.	Fehling'sche Lösung in Cc.	Milchzuckerlösung in Cc.	Differenz zwischen gefordertem und gebrauchtem Milchzucker.	Bemerkungen.
1.	5	2	40°	3	5	4,3	0,1	5,0 Cc. Fehling entsprachen 4,4 Ccm. Milchzuckerlösung. Jeder Cubikcm. der letzteren enthielt 0,0068 Grm. Milchz., äquival. 0,0051 Traubenz.
2.	—	—	—	5	—	4,2	0,2	
3.	—	—	—	10	—	4,1	0,3	
4.	—	—	—	15	—	4,1	0,3	
5.	—	—	—	20	—	4,0	0,4	
6.	—	—	—	25	—	4,0	0,4	
7.	—	—	—	30	—	4,0	0,4	

Digitized by Google

Versuchsreihe II.

No.	Amygdalinlösung.	Emulsinlösg. Tropfen.	Temperatur.	Minuten.	Fehling's Lösung.	Milchzuckerlösung.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	10	4	40°	3	5	4,3	0,2	5 Com. der
2.	—	—	—	5	—	4,2	0,3	Fehling'schen Lö-
3.	—	—	—	10	—	4,1	0,4	sung entsprachen
4.	—	—	—	15	—	4,0	0,5	4,5 Com. der Milch-
5.	—	—	—	20	—	4,0	0,5	zuckerlösung.
6.	—	—	—	25	—	4,0	0,5	
7.	—	—	—	30	—	4,0	0,5	

Wie man nun aus obigen Tabellen und mit einem Blicke aus der graphischen Darstellung der zweiten (Tafel I, Fig. II^a) ersieht, wachsen die vom Fermente aus Amygdalin gebildeten Zuckermengen nicht direct proportional mit der Dauer der Einwirkung, sondern werden die Zuwüchse an Zersetzungsproducten für gleiche Zeiten immer kleiner. Berechnet man daher aus den in der 2. Tabelle gegebenen Daten die Mengen, welche in den einzelnen auf einander folgenden Versuchsreihen gebildet wurden, und trägt dann die so erhaltenen Zahlen als Ordinaten auf die Zeit als Abscisse auf, so erhält man als Verbindungslinie der oberen Enden dieser Ordinaten eine Curve, deren Convexität gegen die Abscisse gekehrt ist. Die Zeichnung II^b Tafel I ist auf Grund der Annahme construirt, dass innerhalb der Zeiträume von 1—3, von 3—5, von 5—10 und von 10—15 Minuten in jeder einzelnen Minute gleich viel Zucker gebildet sei. Aus den auf solche Weise erhaltenen Stufen ist es aber nicht schwer, sich eine ungefähre Vorstellung vom wahren Verlaufe der gesuchten Curve zu bilden. Die letztere wird nicht unwahrscheinlich denselben Verlauf nehmen, wie die punktirte Linie der Zeichnung.

Im Betreff des allgemeinen Ergebnisses, dass die Menge

Digitized by Google

der vom Emulsin zersetzten Amygdalinmoleküle bei übrigens gleich bleibenden Bedingungen von der Zeit abhängig ist, stimmen die so eben mitgetheilten Beobachtungen allerdings mit den Erfahrungen überein, welche über den Einfluss der Zeit auf den quantitativen Effect gewöhnlicher chemischer Umsetzungen oder reiner Dissociationen schon längst bekannt sind: aber es muss bemerkt werden, dass gerade dieses Ergebniss nicht in gleicher Weise in beiden Fällen, d. h. das eine Mal im Falle eines fermentativen, das 2. Mal im Falle eines gewöhnlichen chemischen Processes erklärbar ist.

Wenn man nämlich, wozu genugsame Veranlassung vorliegt, von der Vorstellung ausgeht, dass ungeformte Fermente während der von ihnen angeregten chemischen Processe nicht selbst zerstört werden, sondern dass vielmehr jedes einzelne Fermentmolekül im Stande ist, nach geleisteter einmaliger Arbeit dieselbe Arbeit unter bestimmten Bedingungen immer von Neuem zu leisten, so ist von vorn herein begreiflich, dass, wenn eine grössere Anzahl zerstörungsfähiger Objecte, aber nur ein einziges Fermentmolekül gegeben ist, die Summe aller einzelnen Arbeitsleistungen und damit die Zahl der infolge dieser Leistungen zersetzten Moleküle eine Function der Zeit sein muss. Denn die Menge der zersetzten Moleküle wird dann natürlich in erster Linie von der Anzahl der zwischen dem Ferment und seinen Objecten möglichen Begegnungen, das soll heissen Annäherungen bis auf chemische Wirkungsweite, abhängen. Von diesen Begegnungen ist es aber wahrscheinlich, dass ihrer, bei gleich bleibender Temperatur, während einer längeren Zeit mehr vorkommen werden, als während kürzerer Zeit.

Anders verhält sich dies bei allen nicht durch Fermentwirkung angeregten chemischen Processen; bei denen z. B., wo Wärme das zersetzende Agens ist und auf alle vorhandenen zersetzungsfähigen Moleküle gleichzeitig wirken kann; oder auch bei solchen, wo 2 zu gegenseitiger Umsetzung befähigte Arten von Molekülen gerade in einem

Digitized by Google

dem Zustandekommen der Reaction günstigen Mengen- und Mischungsverhältnisse zugegen sind.[1])

Wenn wir sehen, dass die Zahl der zersetzten Moleküle bei solchen Processen ausser von Anderem immer auch noch von der Zeit abhängt, so ist dies allerdings nur unter Zuhülfenahme der weiteren Voraussetzung begreiflich, dass sich in einem gegebenen Momente nicht alle Moleküle eines Reactionsgemisches, auch wenn dasselbe durchgängig eine gleiche Temperatur zeigt, in denselben für die resp. Reaction geeigneten Zuständen befinden. Es bedarf da zur Erklärung des thatsächlichen Vorganges erst noch der Einführung jener besonderen Vorstellungen über Mitteltemperatur, Zersetzungs- und Umsetzungstemperatur, die in der Thermochemie allerdings schon seit mehreren Jahren geläufig sind.[2])

Man sieht jedenfalls, dass in Bezug auf das Abhängigkeitsverhältniss der Quantität chemischer Effecte von der Zeit nicht der gewöhnliche chemische Process, sondern gerade der fermentative Process den einfacheren Fall für die Erklärung darbietet.

Die Thatsache, dass die Zuwüchse an zersetzten Molekülen bei fortdauernder Fermentwirkung für gleiche Zeiten immer kleiner werden, begreift sich leicht, wenn man erwägt, dass in dem Maasse, wie die Zahl der zersetzten Amygdalinmoleküle zunimmt, die Menge der unzersetzten sich stetig vermindert. Vorausgesetzt immer, dass die vorhin erörterte allgemeine Vorstellung über die Wirkungsweise von Fermenten richtig ist, wird wahrscheinlich unter sonst gleichen Bedingungen die Zahl der Begegnungen von Ferment mit Amygdalinmolekülen in der 3. und 4. Minute kleiner sein, wie die in der 1. und 2.; insofern dann in gleichen Raumtheilen der Flüssigkeit durchschnittlich nur noch eine geringere Anzahl von

---

[1]) Man vergleiche z. B. die von J. Y. Buchanan gemachten Beobachtungen über die Umsetzung von Monochloressigsäure mit Wasser. Berliner Chem. Berichte 1871, 341.

[2]) Siehe Naumann, Thermochemie. Braunschweig 1869, '55—62 und 117 ff.

Digitized by Google

Amygdalinmolekülen vertheilt sein kann. Die obige Curve ist also gar nicht der graphische Ausdruck einer Function von bloss einer einzigen Variabeln, sondern wenigstens von zweien, von der Zeit und von der Concentration der Amygdalinlösung. — Eine ernstliche und ausreichende Discussion derselben dürfte überhaupt vor der Hand unmöglich sein. —

Einfluss der Concentration der Amygdalinlösung. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, steigt die Menge des von der Gewichtseinheit Ferment während der Zeiteinheit und bei gleicher Temperatur zersetzten Amygdalins auch mit wachsender Concentration der Amygdalinlösung; aber nur bis zu einer gewissen Grenze. Die Curve erreicht ein Maximum und fällt dann sogar steil wieder ab. Auch sieht man, dass die Menge der einzelnen Arbeitsleistungen des Ferments, so lange sie zunimmt, nicht proportional mit der Concentration der Amygdalinlösung wächst, sondern dass für gleiche Zuwüchse der Concentration die Zuwüchse des gebildeten Zuckers immer kleiner werden.

Versuchsreihe III.

No.	Zeit in Minuten.	Temperatur.	Fehling'sche Lösung in Cc.	Amygdalinlösung in Cc.	Concentration d. Amygdalinl.	Emulsinlösg. in Tropfen.	Gebrauchte Milchzuckerlösung in Cc.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	15	50°	5	20	0,09	8	4,6	0,0	5 Cc. Fehling
2.	—	—	—	—	0,08	—	4,6	0,0	= 4,6 Cc. Milch-
3.	—	—	—	—	0,07	—	4,5	0,1	zuckerlösung.
4.	—	—	—	—	0,06	—	4,1	0,5	1 Ccm. Milch-
5.	—	—	—	—	0,05	—	4,1	0,5	zuckerlösung
6.	—	—	—	—	0,04	—	4,2	0,4	enthält 0,0074
7.	—	—	—	—	0,03	—	4,3	0,3	Gramm feste
8.	—	—	—	—	0,02	—	4,5	0,1	Substanz.
9.	—	—	—	—	0,01	—	4,5	0,1	

Dass überhaupt jede Curve, welche es auch sei, sofern sie der graphische Ausdruck für die in Rede stehende

Digitized by Google

Function sein soll, ein Maximum erreichen muss, dass also die Zuckerbildung nur bis zu einer gewissen Grenze mit der Concentration der Amygdalinlösung wachsen darf, lässt sich übrigens schon von vornherein erwarten.

Beträgt nämlich die Zeit, welche zur Zersetzung eines bestimmten Moleküls durch ein anderes, das intact bleibt, bei einer gegebenen Temperatur nothwendig ist, $\frac{1}{n}$, — worin n die Zeiteinheit bezeichnen soll —, so können in der Zeiteinheit im günstigsten Falle n solche Moleküle zersetzt werden. Dieser günstigste Fall tritt ein, wenn dem arbeitenden Moleküle unmittelbar nach Zerstörung des einen ein anderes Object zu Gebote steht. Es wird dann gerade das Maximum der möglichen Arbeit geleistet. Werden dagegen dem arbeitenden Moleküle in derselben Zeit weniger, z. B. $n-x$, Objecte zugeführt, so können nur $n-x$ zersetzt werden. Allein wenn ihm in der gleichen Zeit mehr als n geboten werden, so kann die Zahl der in der Zeiteinheit zersetzten Moleküle doch niemals n übersteigen.

Von der Ursache, welche den Mangel an Proportionalität zwischen dem Wachsthum der Concentration der Amygdalinlösung und demjenigen der Zuckerbildung bedingen mag, lässt sich dagegen schwer eine annehmbare Vorstellung gewinnen; so wenig wie von der Ursache des Wiederabfalls der Curve, sobald diese das Maximum erreicht hat.

Am meisten drängt sich die Vermuthung auf, dass, je häufiger sich dem Fermente Gelegenheit zu wirken bietet, um so mehr sich auch Widerstände gegen seine Wirksamkeit entwickeln; dergestalt, dass sogar der Vortheil, den eine wachsende Concentration verschafft, im weiteren Verlaufe dieses Wachsthums übercompensirt, und so die fernere Wirksamkeit des Ferments am Ende ganz unmöglich wird.

Einfluss der Menge des vorhandenen Ferments. Wie bereits im Anfang bemerkt, war uns der absolute Werth unserer glycerinigen Fermentlösung unbe-

Digitized by Google

kannt. Für den Zweck unserer Versuche war dies auch nicht nöthig; namentlich für die folgenden Experimente genügte es, nur die relativen Concentrationen der Lösungen zu kennen, mit denen operirt werden sollte.

Die zu den bisherigen Versuchen benutzte Emulsinlösung war in der Weise bereitet worden, dass man einen Ueberschuss des käuflichen pulverförmigen Emulsins einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Glycerin digerirt und dann durch Filtration entfernt hatte, was ungelöst geblieben. Zu den folgenden Versuchen diente eine Reihe verschieden verdünnter Lösungen, die durch Zusatz ungleicher Mengen reinen Glycerins zu der ursprünglichen Lösung hergestellt wurden. Aus der nachfolgenden Tabelle selbst kann man ersehen, welche relativen Concentrationen die einzelnen Emulsinlösungen besassen, die nach einander zur Verwendung kamen.

Versuchsreihe IV.

No.	Zeit.	Temperatur.	Fehling'sche Lösung.	Amygdalinlösung.	Emulsinlösg. Tropfen.	Concentration d. Emulsinlös.	Zugefügte Milchzucker.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	15	50°	5	20	8	2	4,4	0,2	5 Ccm. Fehling
2.	—	—	—	—	—	4	4,4	0,2	= 4,6 Cc. Milch-
3.	—	—	—	—	—	6	4,4	0,2	zuckerlösung.
4.	—	—	—	—	—	8	4,1	0,5	
5.	—	—	—	—	—	10	3,9	0,7	

Ueber den Einfluss der Menge vorhandenen Ferments auf die Summe der zersetzten Moleküle liegt indess von anderer Seite bereits reichlicheres und besseres Versuchsmaterial, als das unsere ist, vor. Um der Regelmässigkeit der dabei erhaltenen Resultate willen seien vor allem die Versuche Schwarzer's „Ueber die Umwandlung der Stärke durch Malzdiastase“ [1]) hervorgehoben. Schwarzer unter-

[1]) Dies. Journ. [2] 1, 215.

Digitized by Google

suchte unter Anderem den Einfluss, welchen die wachsende Menge des angewandten Malzauszugs auf die Geschwindigkeit ausübt, mit der eine bestimmte Quantität Stärke von ihm in Zucker, resp. Dextrin umgewandelt wird, und erhielt dabei Zahlenverhältnisse, die durch Curve IV^b, Tafel I veranschaulicht sind.

Nimmt man nun die Versuchszeit constant zu 10 Minuten und nimmt man ferner an, dass die Gewichtseinheit Ferment innerhalb dieser Zeit bei der Temperatur von 50° 6 Gewichtstheile Stärke in Zucker umwandeln kann, so lässt sich aus Schwarzer's Daten eine andere Zahlenreihe berechnen, welche zeigt, wie sich bei sonst gleich bleibenden Bedingungen die Mengen der umgewandelten Stärke mit den Mengen des als Ferment verwandten Malzauszugs verändern. — Curve IV^c, Tafel I giebt ohne Weiteres über diese Verhältnisse einen Ueberblick.

Da sieht man nun deutlich, dass, anstatt direct proportional mit der Menge des zugefügten Ferments zu wachsen, die Mengen der jedes Mal umgewandelten Stärke vielmehr einem Maximum zustreben; und so drängt sich denn immer mehr die bereits erwähnte Vorstellung auf, als ob mit wachsender Concentration irgend einer der verwandten Lösungen sich Widerstände bildeten und häuften, welche die Wirksamkeit des Ferments herabzusetzen oder gar zu unterdrücken geeignet sind.

Derartige Erfahrungen über den Einfluss der Zahl der auf einen bestimmten Raum zusammengedrängten Moleküle auf den quantitativen Effect eines unter ihnen ablaufenden chemischen Processes stehen übrigens durchaus nicht vereinzelt. Denn in der That wird man durch sie an die Experimente von Frankland erinnert, durch welche bewiesen wird, „dass man durch Verdichtung der Luft die blasse und rauchlose Spiritusflamme zur Helligkeit einer Gasflamme steigern und, wenn man die Verdichtung weit genug treibt, die Flamme sogar rauchig machen kann, indem der vorhandene träge Sauerstoff nicht im

Digitized by Google

Stande ist, die völlige Verbrennung des Kohlenstoffs zu vollziehen".[1])

Einfluss der Temperatur. Der Einfluss der Temperatur auf die Wirksamkeit ungeformter Fermente ist bekanntlich von zweierlei Art. Erst wächst die Wirksamkeit bis zu einer gewissen Grenze mit zunehmender Temperatur; sodann aber wirkt jenseits derselben jede weitere Temperatursteigerung mehr und mehr hinderlich, bis sie sogar zuletzt den Process vollständig zum Stillstande bringt.

Was die erstere Wirkung anlangt, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass die mit steigender Temperatur zunehmende Amygdalinzersetzung im Allgemeinen denselben Verlauf nehmen werde, wie jede Dissociation, d. h. also denselben, den die sogenannte Wahrscheinlichkeitscurve darstellt.[2])

Die Resultate der hierüber angestellten Versuche ergeben sich aus folgenden Tabellen:

---

[1]) Vergl. Tyndall, die Wärme. Deutsche Ausgabe, Braunschweig 1867, S. 67. —

Es könnte sich fragen, ob unter den Ursachen, welche das allmälige Aufhören einer Fermentation selbst in dem Falle bedingen mögen, wo sowohl vom Fermente wie von der zersetzungsfähigen Substanz noch hinreichend viel Moleküle zugegen sind, nicht vielleicht irgend eine immer häufiger werdende Rückbildung gewisser Verbindungen mit wirksam sei. Man könnte an eine solche gerade in unseren Versuchen um so eher denken, als hier die Zersetzungs- oder Umsetzungsproducte nicht aus dem Actionsgebiete entfernt werden können. Der von uns beobachtete Stillstand des Processes brauchte dann nur ein scheinbarer zu sein, insofern wohl noch immer zersetzungsfähige Moleküle zerlegt, dafür aber eben so viele in der gleichen Zeit zurückgebildet würden. — Ob dies wirklich der Fall, lässt sich vor der Hand freilich in keiner Weise entscheiden. —

[2]) Vgl. Naumann, Thermochemie, S. 58 ff.

Digitized by Google

Versuchsreihe V.

No.	Amygdalinlös. in Ccm.	Emulsinlösg. in Tropfen.	Minuten.	Fehling'sche Lösung in Cc.	Temperatur.	Gebrauchte Milchzuckerlösung in Cc.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	10	4	15	5	25	4,2	0,0	
2.	—	—	—	—	30	4,1	0,1	
3.	—	—	—	—	35	4,1	0,1	
4.	—	—	—	—	40	4,1	0,1	
5.	—	—	—	—	45	4,1	0,1	
6.	—	—	—	—	50	3,9	0,3	
7.	—	—	—	—	55	4,0	0,2	
8.	—	—	—	—	60	4,0	0,2	

Versuchsreihe VI.

No.	Amygdalinlös in Ccm.	Emulsinlösg. in Tropfen.	Minuten.	Fehling'sche Lösung in Cc.	Temperatur.	Gebrauchte Milchzuckerlösung in Cc.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	20	8	15	5	45	3,7	0,9	5 Ccm. Fehling'sche
2.	—	—	—	—	47	3,7	0,9	Lösung = 4,6 Ccm.
3.	—	—	—	—	49	3,6	1,0	Milchzuckerlösung.
4.	—	—	—	—	51	3,3	1,3	
5.	—	—	—	—	53	3,5	1,2	
6.	—	—	—	—	55	3,7	0,9	

Beide Versuchsreihen wurden, wie man sieht, mit verschiedenen Mengenverhältnissen der reagirenden Lösungen ausgeführt. Immerhin bleiben die dabei erhaltenen Resultate bis zu einem gewissen Grade in Uebereinstimmung, und namentlich lassen sie erkennen: 1) dass die für die Emulsinwirkung günstigste Temperatur bei 50—51° liegt, und 2) dass die Curve, ehe sie dieses Maximum erreicht, der Abscisse nicht ihre concave, sondern ihre con-

Digitized by Google

vexe Seite zukehrt. Man vergleiche z. B. folgende, nach den Daten der 2. Tabelle construirte Zeichnung VI, Tafel I, in welcher nur die plötzliche, von 47° an beginnende Steigerung aufgetragen ist.[1])

Das Wiederabsteigen der Curve, sobald das Maximum erreicht ist, und die Art dieses Absteigens scheint nur durch die Annahme erklärbar, dass jede weitere Steigerung der Temperatur einen Zerfall des Ferments selber veranlasst.

Anfangs werden nur wenige, später mehr, zuletzt sind alle vorhandenen Fermentmoleküle zerstört, und diese allmälige Zerstörung des Ferments wird uns nun durch die Abnahme der Zuckerbildung angezeigt.

So stellt also das absteigende Curvenstück eine Function von mehr und zum Theile anderen Variabeln dar, als das aufsteigende Stück. Der mit ihrer Höhe und mit der Zeit wachsende Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung des Ferments selbst, ferner der Einfluss von Zeit und Temperatur auf den vom überlebenden Ferme nte angeregten Umsetzungsprocess zwischen Amygdalin und Wasser, und endlich drittens der Einfluss der Menge noch wirksamer Fermentmoleküle auf denselben Process sind jedenfalls die wesentlichen Elemente, welche den Charakter dieser Function bestimmen. —

Der zerstörende Einfluss, welchen die Wärme auf das Ferment selbst ausübt, müsste nach 2 verschiedenen Richtungen experimentell erforscht werden. Es wird nämlich die Zahl der durch Wärme zerstörten Fermentmoleküle, sonstigen chemischen Erfahrungen gemäss, wiederum abhängen 1) von der Höhe der Temperatur und 2) von der Zeit, während deren eine bestimmte Temperatur anhält.

---

[1]) Ich gedenke diesen Einfluss der Temperatur auf die in Rede stehende Reaction noch einmal zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung zu machen, und zwar hoffe ich dann, durch Anwendung grösserer Mengen der reagirenden Substanzen und durch Beobachtung kleinerer Temperaturintervalle zu einer genaueren Kenntniss der fraglichen Curve zu gelangen. — Hüfner.

Digitized by Google

Da es nun aber vor der Hand keinen anderen Anhalt für die Schätzung der in 2 Flüssigkeiten zerstörten Fermentmengen giebt, als den Vergleich der Wirksamkeiten der respectiven Lösungen, d. h. also, da man höchstens von den unter gleichen Bedingungen aus Amygdalin gebildeten Zuckermengen auf die Menge wirksam gebliebenen Emulsins zurückschliessen kann, so dürfte nach dem Früheren eine genaue experimentelle Bestimmung jenes Verhältnisses ziemlich schwierig sein.

Wir haben deshalb, um nur überhaupt die oben geäusserte Meinung über die Ursache des Abfalls der letzten Curve zu prüfen, einige wenige Versuche in der Weise ausgeführt, dass erst nach vorgängiger, eine bestimmte kurze Zeit andauernder Erwärmung des Ferments auf eine bestimmte Höhe, die Lösungen vermischt und nun bei günstigster Temperatur die gegenseitige Einwirkung derselben während einer constanten Zeit gestattet wurde.

Versuchsreihe VII.

No.	Temperatur.	Zeit.	Amygdalin in Ccm.	Emulsin in Tropfen.	Vorgängig erwärmt bei	Dauer der vorgäng. Erwärmung.	Fehling'sche Lösung.	Milchzuckerlösung.	Differenz.	Bemerkungen.
1.	50°	15	20	8	40°	15	5	2,8	1,3	5 Ccm. Fehling
2.	—	—	—	—	50°	—	—	2,8	1,3	= 4,1 Ccm.
3.	—	—	—	—	60°	—	—	2,8	1,3	Milchzucker.
4.	—	—	—	—	70°	—	—	3,0	1,1	
5.	—	—	—	—	80°	—	—	3,1	1,0	
6.	—	—	—	—	90°	—	—	4,1	0,0	

Da zeigt sich nun allerdings, dass das Ferment in einer reinen glycerinigen Lösung die Temperatur 60° 15 Minuten lang erträgt, ohne zersetzt zu werden; dass aber die Zersetzung von da ab entschieden beginnt und dass alle Moleküle zersetzt sind, wenn kaum eine Temperatur von 90° erreicht ist. —

Digitized by Google

Bei Versuchen, welche das Studium des schädlichen Einflusses einer hohen Temperatur auf die Wirksamkeit ungeformter Fermente zur Aufgabe haben, ist aber zu beachten, dass die Geschwindigkeit der Abnahme dieser Wirksamkeit ausser von der Höhe der Temperatur und von der Zeit, während welcher diese Temperatur andauert, auch noch von dem Grade der Verdünnung abhängig ist, welchen die resp. Fermentlösung besitzt.

So fand Paschutin[1]), der mit Speichelferment arbeitete, dass die zerstörende Wirkung der Wärme „wächst mit der Steigerung der Temperatur, mit der Dauer ihrer Wirkung und mit der Verdünnung der Fermentlösung"; und „in Bezug auf die Temperaturerhöhung, bis zu welcher man mit einer Pepsinlösung gehen kann", ergaben v. Wittich's[2]) Versuche, dass dieselbe abhängig sei von dem Grade der Verdünnung und von der Zeit der Einwirkung. In je verdünnterem Zustande sich die Lösung befinde, bei desto niederer Temperatur erlösche, so behauptet er, ihre Wirkungsfähigkeit.

Wenn man diese Thatsachen genauer betrachtet, so wird man finden, dass sie, anstatt etwas Auffallendes zu enthalten, vielmehr nur die Lehren der Thermochemie bestätigen können.

Für jede chemische Umsetzung, wie für jede einfache Zersetzung giebt es, wie die Erfahrung lehrt, eine bestimmte Mitteltemperatur, d. h. eine solche, bei welcher die Wahrscheinlichkeit, dass jene Zersetzung oder Umsetzung eintritt, die grösste ist. Bei dieser Temperatur wird sich also die grösste Zahl jener kleinen Umsetzungs- oder Zersetzungsprocesse zwischen oder an den einzelnen Molekülen vollziehen. Von dieser Mitteltemperatur werden aber, wenn sie herrscht, die Atomtemperaturen von je gleichen Anzahlen von Molekülen nach oben und nach unten abweichen; und zwar wird eine grössere Anzahl geringere, eine kleinere Anzahl weitere Abweichungen zeigen.

---

[1]) Reichert's u. du Bois-Reymond's Archiv 1871, p. 454.
[2]) Pflüger's Archiv 5, 454.

Digitized by Google

Sind nun überhaupt nur wenig Moleküle vorhanden, so kann es auch nur wenige geben, deren Atomtemperaturen von der Mitteltemperatur abweichen, und dies werden am wahrscheinlichsten solche sein, bei denen diese Abweichung eine geringe ist; während solche Moleküle, bei denen sie eine grössere ist, am wahrscheinlichsten ganz fehlen. Je mehr dagegen überhaupt Moleküle vorhanden sind, um so grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass auch noch weitere Abweichungen vorkommen, sowohl nach oben wie nach unten. Daher konnte Paschutin[1]) finden, dass eine Lösung von Speichelferment bei grösster Concentration noch bis gegen 85° wirksam bleibt, während verdünntere viel früher absterben. Umgekehrt ist dann natürlich auch zu erwarten, dass in einer concentrirteren Lösung einzelne Moleküle schon bei einer niedrigeren Temperatur zu Grunde gehen, als in einer verdünnten Lösung. —

Ueber Cyanamid.

Vorläufige Mittheilung

von

Dr. E. Drechsel.

Im Verlaufe einer grösseren Reihe von Versuchen über Cyanamid bin ich zu mehreren nicht uninteressanten Resultaten gekommen. Da jedoch die bereits abgeschlossene ausführliche Abhandlung erst in einigen Wochen erscheinen kann, so erlaube ich mir, die hauptsächlichsten Resultate derselben hier kurz zu veröffentlichen.

1) Harnstoff spaltet sich beim Erhitzen theilweise in Cyanamid und Wasser.

2) Ausser den bereits bekannten Metallderivaten des Cyanamids existiren noch PbCyN, ferner namentlich auch NaHCyN und KHCyN.

---

[1]) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv 1871, 454.

Digitized by Google

3) Durch Erhitzen geht Cyanamid nicht in Melamin über, sondern nur in Dicyandiamid, welches meistens in Melam und Ammoniak zerfällt.

4) Cyanamid vereinigt sich direct mit manchen Säuren, so mit Salzsäure zu der Verbindung $CyNH_2 . 2HCl$. Die Existenz dieser Verbindung, sowie ihre Zusammensetzung wurde von mir bereits in einer Abhandlung: Ueber eine neue Bildungsweise des Trimethylphosphins, dies Journ. [2] 10, 181, erwähnt, so dass ich wohl die Priorität dieser Entdeckung gegenüber den Herren E. Mulder und Roorda Smit, welche diese Verbindung vor einiger Zeit ebenfalls dargestellt und beschrieben haben, in Anspruch nehmen darf. Auch $CyNH_2 . 2HBr$ existirt.

5) Wasserstoff in statu nascendi verwandelt Cyanamid in Methylamin.

6) Mit salpetrigsaurem Silberoxyd giebt Cyanamid zum Theil Cyansilber neben salpetersaurem Silberoxyd.

7) Natriumcyamid giebt mit Wasser carbaminsaures Natron, welches leicht weiter zerfällt in Harnstoff und kohlensaures Salz.

8) Durch Einwirkung von Natriumcyamid auf Monochloressigäther erhält man eine Säure: $C_5N_6H_8O_2$, die Melidoessigsäure, welche sich mit Säuren und auch mit salpetersaurem Silberoxyd zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigt. Sie ist eine Essigsäure, in deren Radikal: $C_3N_6H_5$ = Melamin — H eingetreten ist.

Natriumcyamid ist ein ziemlich reactionsfähiger Körper, mit welchem ich auch noch andere Versuche habe anstellen lassen; so hat Herr stud. Seidel den Cyamidokohlensäureäther als farblosen Syrup erhalten, welcher sich bei stärkerem Erhitzen unter heftiger Reaction polymerisirt und fest wird, aber ohne Ammoniakentwicklung. Mit Wasser giebt der Aether unter Umständen Allophansäureäther. Herr stud. Gerlich ist mit der Untersuchung der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid beschäftigt; die erhaltenen Producte sind ziemlich leicht veränderlich und geben beim Erhitzen Benzonitril. Endlich lasse ich auch noch Versuche anstellen behufs Gewinnung

Digitized by Google

einer Melidopropionsäure, welcher Arbeit sich Herr stud. Schniewind unterzogen hat; doch scheint die Einwirkung des Natriumcyamids auf Monochlorpropionsäureäther weniger gut in dem erwünschten Sinne zu verlaufen, als bei Anwendung von Monochloressigsäureäther.

Leipzig, den 28. Febr. 1875.

Ueber die Wirkung der Salicylsäure als Arzneimittel;

von

Dr. med. **Karl Fontheim.**

Herr Professor Kolbe spricht in seiner ersten Veröffentlichung über Salicylsäure die Vermuthung aus, dass dieselbe, wegen ihrer bemerkenswerthen Eigenschaften in Beziehung auf Pilze, für gewisse Krankheiten auch Aufnahme in den Arzneischatz finden würde. Ich habe mich dieser Ansicht von vornherein angeschlossen, und war der Meinung, dass man die Salicylsäure besonders in den Krankheiten anwenden müsse, deren Entstehung man kleinsten Organismen Schuld giebt. Bei der Diphtherie nun hat sich mir das neue Mittel in ganz ausserordentlicher Weise bewährt. Bis vor Kurzem freilich glaubte ich, es würde mir nicht möglich sein, bessere Resultate wie bisher bei der Behandlung jener schrecklichen Krankheit zu erzielen. Nach dem Vorgange von Dr. Letzerich, dessen Verdienst in dieser Beziehung nicht hoch genug anzuschlagen ist, bestand meine Behandlung im Wesentlichen in mechanischer Entfernung der Krankheitsursache, in Abreiben, Abschaben der Pilze von den Gebilden des Rachens. Dies geschah mit einem an steifem Fischbein befestigten Schwamme, welcher in Alaun- oder Carbolsäurelösung getaucht war. Bei dieser methodisch un-

Digitized by Google

streng durchgeführten Behandlung habe ich von 107 Diphtheriekranken nur 5 verloren. Die schwersten Fälle wurden in 12—15 Tagen zur Heilung gebracht; die leichteren in 5—7 Tagen.

Seit Ende October vorigen Jahres, wo die Salicylsäure mir bekannt und zugänglich wurde, habe ich bei Diphtherie ausschliesslich diese angewendet, bis jetzt in 32 Fällen. Gestorben ist von diesen keiner, und die schwersten, bei Weitem die meisten, erforderten zur Heilung höchstens 8, die leichteren 2—3—4 Tage. Die Abkürzung der Krankheitsdauer, gegen früher, ist in hohem Grade eclatant. Wurde in kinderreichen Familien, namentlich in solchen, welche auf einen Wohn- und Schlafraum angewiesen waren, ein Kind ergriffen, so theilte sich, bei meiner früheren Behandlung, in den meisten Fällen, trotz aller Sorgfalt, trotz aller prophylactischen Bestrebungen, die Krankheit auch den übrigen mit. Jetzt, seit ich Salicylsäure auch prophylactisch gebe, habe ich in 5 Familien, welche auf je ein Zimmer angewiesen waren, beobachtet, dass die Krankheit auf ein Individuum beschränkt blieb.

Allgemeindiphtherie, diphtheritische Nierenentzündung ist mir seit Anwendung der Salicylsäure nicht mehr vorgekommen; diphtheritische Lähmung des weichen Gaumens nur in einem Falle. Früher beobachtete ich Nierenentzündungen und Lähmungen sehr häufig. Ich wende die Salicylsäure in folgender Weise an:

Rec. Acid. salicyl. 2,0 solve in spirit. q. s. — Aq. dest. 200,0.

Von dieser Lösung gebe ich innerlich dreistündlich einen Theelöffel voll, lasse die Kranken stündlich damit gurgeln, wenn sie dieses überhaupt verstehen, und tränke den Schwamm zur Entfernung der Beläge damit. Die Löslichkeit lässt leider viel zu wünschen übrig. Nebenbei tonisirendes Verfahren; ab und zu kleine Dosen von Chinin, welches sich mir früher bewährte. —

Nach meinen Erfahrungen in der Behandlung der Diphtherie nehme ich keinen Anstand zu behaupten, dass die Salicylsäure allen Anforderungen durchaus entspricht.

Digitized by Google

Eine Täuschung meinerseits ist nicht möglich. Ich habe in meiner Praxis jetzt seit beinahe $1^1/_2$ Jahren ununterbrochen mit Diphtherie zu kämpfen, weiss, was dieselbe zu bedeuten hat, und vermag sehr wohl Fälle von Belang von unwesentlichen zu unterscheiden. Zahlen beweisen.

Hoffentlich bewährt sich die Salicylsäure in eben so glänzender Weise bei Masern, Scharlach, Pocken etc.

In einem Falle von fluor albus, schon verschiedentlich mit den heterogensten Mitteln behandelt, hat sich mir die Salicylsäure in überraschender Weise bewährt, in Form von Injectionen; desgleichen in Salbenform bei Trachoma. Vier Fälle von Masern, mit demselben Mittel behandelt, nahmen einen ausserordentlich leichten Verlauf. Ich werde wahrscheinlich Gelegenheit haben, in dieser Krankheit mehr mit demselben zu experimentiren.

Markoldendorf, 9. Febr. 1875.

Weitere Mittheilung über Wirkungen der Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Die in vorstehender Mittheilung berichteten überaus günstigen Erfolge, welche Dr. Fontheim durch Anwendung der Salicylsäure bei Diphtherie erzielt hat, stehen in vollem Einklange mit den Beobachtungen über Heilung an Diphtheritis Erkrankter durch Salicylsäure, welche kürzlich in diesem Journal S. 57 von Dr. W. Wagner mitgetheilt sind.

Ueberhaupt mehren sich jetzt in erfreulicher Weise die Erfahrungen über die antiseptischen und darum heilkräftigen Eigenschaften der Salicylsäure, welche, wie Pro-

Digitized by Google

fessor Feser in München aus seinen Versuchen schliesst, auch ein werthvolles Thierheilmittel werden wird.

In Feser's im Archiv für wissenschaftl. und prakt. Thierheilkunde I, S. 53 ff. eben veröffentlichter Arbeit über „Salicylsäure und ihre therapeutisch wichtigen Eigenschaften" finde ich S. 60 und 61 einige Beobachtungen mitgetheilt, welche ich für so wichtig und werthvoll halte, dass ich dieselben hier wörtlich wiedergebe:

„Mit einer putriden Fleischflüssigkeit, von welcher 6 Ccm. ein Mutterschaaf nach subcutaner Einverleibung innerhalb 3 Tagen tödtete, erfolgte an zwei gleich schweren Schaafen und derselben Applicationsweise bei vorheriger Vermengung der gleichen tödtlichen Dosis mit 12 Ccm. wässriger Salicylsäurelösung weder örtliche noch allgemeine putride Infection. Es traten nicht einmal die geringsten Krankheitserscheinungen auf. Dasselbe war der Fall, als 6 Ccm. derselben faulen Fleischflüssigkeit mit 6 und 12 Ccm. einer 20procentigen Natriumsalicylatlösung gemischt zur subcutanen Injection an Schaafe kamen. Diese mit Prof. Friedberger gemeinschaftlich ausgeführten Versuche sollen nächstens fortgesetzt werden."

„Zwei Jährlings-Lämmer erhielten in einem gleichfalls mit Prof. Friedberger ausgeführten Versuche die oben angeführte Todesdosis einer putriden Fleischflüssigkeit subcutan, und zur Verhütung des tödtlichen Verlaufs innerlich Salicylsäure als Schüttelmixtur. Das eine Thier erhielt innerhalb 3 Tagen 20 Grm. und das andere 40 Grm. Salicylsäure in Einzelgaben von 1,25 und 2,5, in je 100 Ccm. Wasser gleichheitlich vertheilt, alle 2 Stunden unter Tags und die erste Nacht. Obwohl sie kurz nach der Infection sehr bedeutend erkrankten, konnten sie am 3. Tage darnach geheilt angesehen werden; von da an liess das Fieber nach und kehrte normaler Appetit und Rumination zurück."

„Von 2 anderen Schaafen, die in derselben Versuchsreihe mit salicylsaurem Natrium behandelt wurden, ging eines nach 6 Stunden ein (durch Eingiessen in die Lunge) und das andere, bei dem dies nicht der Fall war, und

Digitized by Google

welches in 3 Tagen 40 Grm. dieser Substanz erhalten hatte, nach 3 Tagen an putrider Infection."

„Von zwei Kühen, die an sog. entzündlichem Kalbefieber d. i. an putrider Infection litten, ging diejenige ein, welche mit Chinin behandelt wurde, während die andere, welche grosse Dosen Salicylsäure (täglich 25—50 Grm. innerlich als Schüttelmixtur und 5 Grm. äusserlich zu Injectionen in den Uterus) erhielt, nach wenigen Tagen genas. Ueber diese von Prof. Friedberger gemachte Erfahrung wird derselbe demnächst näheren Bericht erstatten."

„Vorstehende Beobachtungen beweisen zur Genüge, dass die freie Salicylsäure eine in hohem Grade antiputrid wirkende Substanz ist, dass sie nicht blos Fäulniss zu verhindern, sondern auch bereits begonnene und fortgeschrittene Fäulniss sofort zu sistiren im Stande ist. Sie ist dabei nicht nur ein desodorisirendes, sondern auch ein wirklich desinficirendes Mittel, denn sie macht die zum Leben der Fäulnissorganismen nöthigen löslichen Eiweisssubstanzen gerinnen, tödtet die Fäulnisserreger und verändert die Fäulnissproducte."

Obige Erfahrungen kräftigen meine wiederholt ausgesprochene Vermuthung, dass die Salicylsäure ein Heilmittel werde zur Bekämpfung der Pocken, Cholera und anderer durch Blutzersetzung veranlasster Krankheiten, zumal nachdem sie sich bei Diphtheritis so glänzend bewährt hat.

Die Salicylsäure in der Veterinärpraxis;

von

Prof. Dr. Zürn.

Durch die Güte des Herrn Geh. Rath Kolbe hier erhielt ich zu Versuchen eine grössere Quantität reiner Salicylsäure, sowie einige Lösungen derselben. — Zunächst

Digitized by Google

suchte ich festzustellen, wie viel Salicylsäure von einem gesunden Hunde ohne Schaden aufgenommen werden kann. Das Versuchsthier — ein sechs Jahre alter, männlicher Hund der Leonberger Race, 69 Centim. hoch, 80 Centim. lang — bekam nicht nur zunächst mehrere Tage hinter einander je 5 Grm. Salicylsäurelösung 1:1000 und 1:500, sondern auch später mehrfach je 1 Grm. reiner Salicylsäure pro Tag mit Eibischwurzelpulver (mit Wasser zur Pille geformt) und mehrere Tage vor seinem Tode einige Tage je $^1/_2$ Grm. Salicylsäure in der genügenden Menge Wasser gelöst, zwei Tage aber je 1 Grm. Salicylsäure in wässriger Lösung. Niemals zeigte das Thier Unwohlsein oder Unbehagen, nie Appetitstörung. Im Gegentheil schien mit dem Aufnehmen der Salicylsäure ein regerer Appetit einzutreten. Das einzige, was nach dem Eingeben des qu. Mittels als von der Norm abweichend an dem Hund beobachtet werden konnte, war eine Steigerung der Körpereigenwärme. Die normale Temperatur des Versuchsthieres (im Mastdarm desselben gemessen) war 37,1° C. Nach dem Eingeben der schwächeren Salicylsäurelösungen stieg die Temperatur innerhalb 12 Stunden bis auf 37,5°; nach der Aufnahme von 1 Grm. Salicylsäure in Eibischwurzelpulver bis auf 38,1°; bis auf 38,0° erhöhte sich die Temperatur, wenn der Hund $^1/_2$ Grm. reiner Salicylsäure in Wasser gelöst erhalten hatte.

Der Harn des Versuchsthieres wurde aufgefangen. Durch Zufügen von Ferr. sesquichlor. subl. zu einigen Harnproben wurde ein graurother wolkiger Niederschlag erzeugt. Dieser Niederschlag bestand — nach mir gemachter Mittheilung — aus vorwiegend phosphorsaurem Kalk. Merkwürdiger Weise hat sich in dem Harn des Hundes niemals Salicylsäure oder Salicylursäure nachweisen lassen.

Bei der Section des geflissentlich getödteten Versuchsthieres zeigte sich auf den Schleimhäuten des Intestinaltractus nirgends eine Anätzung, so sorgfältig auch auf solche untersucht wurde. Reine Salicylsäure, wenn auch in ganz geringer Quantität auf eine Schleimhaut gebracht, ätzt ziemlich, in Lösungen oder mit Schleim ge-

Digitized by Google

geben oder in Pillenform gebracht ätzt sie nicht und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von der Carbolsäure. — Der kaum erhebliche Geschmack der Salicylsäure lässt dieselbe zum inneren Gebrauch bei Hausthieren empfehlen.

Die Salicylsäure ist von mir nun auch mehrfach in praxi angewendet worden und zwar meist mit dem herrlichsten Erfolg. Es wird dieses Mittel gewiss in Zukunft stets da angewendet werden, wo man jetzt Carbolsäure in Gebrauch zieht. Die Salicylsäure hat die örtliche Aetzwirkung und den üblen Geruch der Carbolsäure nicht und ist deshalb zum medicinischen Gebrauch zu bevorzugen.

Nach grösseren chirurgischen Operationen habe ich die Lösung von Salicylsäure (1:300) zum Verband der Wundflächen, zum Auswaschen etc., mit dem grössten Vortheil benutzt. So nach der Exstirpation eines grossen Carcinoms des Euters eines Hundes; die Wunde heilte auffallend schnell, die zurückbleibende Narbe war kaum sichtbar.

Bei Ekzemen, Schuppenflechten der Hunde und Katzen habe ich Salicylsäuresalbe (1,0 Salicylsäure in 2,0 Spiritus gelöst und mit 15,0 Fett zusammengerieben) mit Erfolg benutzt; bei beginnendem Ausschlag der Hunde, der durch Acarus folliculorum hervorgerufen war (welche Krankheit ja gemeinhin als unheilbar gilt), ist von mir durch 1 Th. Salicylsäure und 10—15 Th. Fett (zur Salbe zusammengerieben) in drei Fällen evidente, bleibende Heilung erzielt worden. Letzteres Resultat war mir um so auffallender, als verschiedene Arten von Milben in Lösungen von Salicylsäure längere Zeit lebend blieben (so z. B. Acarus Siro, Dermatokoptes cunisuli, Dermatophagus ovis in Lösungen von 1:1000 und 1:2000 über 3 Stunden. In einer concentrirten spirituösen Lösung (1:100) starben einige der Milben nach 27 Minuten, viele nach 38 Minuten, alle übrigen nach 56 Minuten).

Vergleichende Versuche mit Lösungen von Salicylsäure, von Phenylsäure und von essigsaurer Thonerde (letztere wurde als ein stark antiseptisches, Bacterien und Fermente zerstörendes Mittel durch Prof. Burow sen.

Digitized by Google

in Königsberg zuerst empfohlen; vgl. deutsche Zeitschrift für Chirurgie 1874, IV. Band, 3. u. 4. Heft) sind ferner von mir insofern angestellt worden, als ich einen Tropfen faulender Flüssigkeit (Wasser aus Marcerirfässern) mit einem Tropfen der genannten Lösungen zusammenbrachte und unter dem Mikroskope beobachtete, wie mehr oder weniger schnell die verschiedenen Lösungen der Salicylsäure, der Phenylsäure oder der essigsauren Thonerde die in der Flüssigkeit befindlichen Organismen — von Fäulnissorganismen: Micrococcen, Bacter. Termo, B. Lineola, ferner Spirillen, und von Infusorien: eine grössere Anzahl von Euglenen — tödteten. — Es ergab sich Folgendes:

Lösungen von	essigsaurer Thonerde.	Phenylsäure.	Salicylsäure.
1 : 50.	Infusorien und Fäulnissorganismen starben sofort. Eiweiss der Infusorien geronnen, Membran gesprengt.		
1 : 100.	Infusorien und Fäulnissorganismen starben sofort. Eiweiss der Infusorien geronnen, Membran gesprengt.		
*) 1 : 300.	Infusorien und Fäulnissorganismen starben sofort.		Infusorien und Spirillen starben nach etwa 2 Minuten.
1 : 500.	Infusorien starben nach $1^1/_2$ Minuten. Spirillen etc. sofort.	Infusorien, Spirillen, Bacterien sofort todt.	Infusorien und Spirillen leben noch nach einigen Minuten.
1 : 1000.	Infusorien nach einigen Minuten. Spirillen etc. fast sofort todt.	Infusorien, Spirillen, Bacterien sofort todt.	Infusorien und Spirillen leben noch nach 30 Minuten bis 1 Stunde.
1 : 2000.	Infusorien und Spirillen leben noch nach einigen, wenigen Minuten.	Infusorien, Spirillen etc. sofort oder wenige Minuten nach dem Zusatz der Phenylsäurelösung todt.	Die Organismen leben nach mehreren Stunden noch.

*) 1 Theil Salicylsäure löst sich in 300 Th. kalten Wassers. Um stärkere Lösungen herzustellen, muss man sich heissen Wassers und des Spiritus bedienen.

Digitized by Google

Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Phenylsäure am schnellsten Fäulnissorganismen tödtet, ihr an Wirkung zunächst die essigsaure Thonerde steht, während Salicylsäure in schwachen Lösungen nur langsam diese Fäulnissorganismen vernichtet, in stärkeren Lösungen (1:300) aber letztere schnell und gründlich zerstört. —

In der Veterinärpraxis wird die Salicylsäure als Desinfectionsmittel vorläufig keinen Eingang finden, der Preis (pro Pfd. 5 Thlr.) und die schwächere Wirkung gegen Fäulnissorganismen und Aehnliches lässt uns die billige rohe Carbolsäure zu Desinfectionszwecken vorziehen, um so mehr, als man bei Desinfection der Viehställe nicht darnach frägt, ob die in Gebrauch gezogenen Mittel übel riechen oder nicht. Zu innerem und äusserem Gebrauche bei Hausthieren, als antiseptisches und lebende Contagien zerstörendes Mittel wird sie gewiss in der Veterinärtherapie so gut einen ehrenvollen Platz finden, als sie in der Menschenheilkunde als Antisepticum bereits anerkannt wurde.

Der Referent wird im Laufe dieses Jahres Experimente an Thieren vornehmen, um zu finden, welche vorbeugende Wirkung die Salicylsäure — welche ja so leicht und rasch in das Blut übergeht — hat gegen die Contagien des Milzbrandes, des Rotzes und der Schafpocken.

Leipzig, Februar 1875.

Lösliche basische Zirkonerdesalze;

von

Dr. Endemann.

Eine warm bereitete alkoholische Lösung von Hermann's Zirkoniumoxydichlorid giebt, mit Aether gefällt, einen scheinbar krystallinischen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Aether nur die Hälfte des Chlors

Digitized by Google

der ursprünglichen Substanz enthält und dem daher die Formel $\begin{matrix} ZrO\,Cl \\ ZrO\,Cl \end{matrix}O$ zukommt, wenn wasserfrei gedacht.

1,854 Grm. gaben 0,3084 Cl und 1,042 ZrO_2

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	16,365 %	16,866
ZrO_2	56,200	56,200

Aequivalent des Zirkoniums 89,6
„ „ Chlors 35,37

Zur Darstellung wurden 8 Grm. Zirkoniumoxydichlorid, 50 Grm. Alkohol und 200 Grm. Aether genommen.

Dieser Niederschlag ist leicht löslich in Wasser und wird durch Abdampfen bei gelinder Temperatur als amorphes Pulver erhalten. In kaltem Alkohol ist er gleichfalls löslich, warmer Alkohol zersetzt ihn. Die kalt bereitete Lösung, wiederum mit Aether gefällt, giebt einen schleimigen Niederschlag, der beim Trocknen das Aussehen von bei niedriger Temperatur getrocknetem Thonerdehydrat hat und gleichfalls löslich in Wasser ist. Er enthält zu $8ZrO_2$ nur 7HCl.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	15,18	15,20
ZrO_2	59,73	59,70

Krystallisirtes Zinnoxyd ist bekanntlich isomorph mit Zirkonerde. Die Aehnlichkeit beider tritt jedoch noch mehr hervor, wenn wir die hier beschriebenen Verbindungen mit den Salzsäureverbindungen der Metazinnsäure vergleichen.

1. Weber's $SnCl_4 + 3SnO_2 = \begin{matrix} SnO\,Cl \\ SnO\,Cl \end{matrix}O$

2. Bradfoed's $8HCl + 9SnO_2$

Neutrale schwefelsaure Zirkonerde $ZrO.SO_3$, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, gab einen Niederschlag, welcher auf $7ZrO_2$ nur $6SO_3$ enthielt und löslich in Wasser ist.

Digitized by Google

3,602 Grm. gaben 1,960 ZrO_2 und 1,1013 SO_3

	Gefunden,	Berechnet.
ZrO_2	54,415	54,36
H_3	30,59	30,65

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese basischen Verbindungen noch Mischungen sind von neutraler schwefelsaurer Zirkonerde oder resp. Zirkoniumoxyprotochlorid mit noch basischeren löslichen Zirkonverbindungen.

Das basisch schwefelsaure Salz ist löslich in einer geringen Menge Wasser, wird aber durch Zusatz einer grösseren Menge kalten Wassers augenblicklich zersetzt in sich abscheidendes basisches Salz und saures Salz, welches in der Lösung bleibt.

Dieses durch Alkohol gefällte Salz enthält immer Alkohol, wahrscheinlich an Stelle des Krystallisationswassers, da derselbe beim Benetzen mit Wasser frei wird. Die so dargestellte Wasserlösung, wenn eingetrocknet auf dem Wasserbad, hinterlässt das Salz als amorphe Masse, die frei ist von organischer Substanz, wenn der Alkohol, der zur Darstellung verwandt wurde, frei von Verunreinigungen war.

Alkohol und Aether sollten daher immer erst sorgfältig gereinigt, namentlich von Säuren befreit werden.

Hermann's Zirkoniumoxydichlorid wiederholt in Wasser gelöst und eingedampft bei niederer Temperatur, wird immer ärmer an Salzsäure und verliert nach und nach seine Eigenschaft zu krystallisiren. Fünfmaliges Auflösen und Eindampfen hatte zur Folge, dass die Salzmasse $^1/_{18}$ mehr Zirkonerde enthielt, als sich mit der gegenwärtigen Salzsäure zu Zirkoniumoxydichlorid vereinigen konnte.

Die Existenz solch löslicher basischer und amorpher Zirkonerdesalze ist hauptsächlich wohl noch deshalb von Wichtigkeit, als sie eine gute Erklärung giebt für Svanberg's Entdeckung von Norium oder anderer fremdartiger Erden mit höherem Atomgewicht als das des Zirkoniums, wie sie gelegentlich und häufig von verschiedenen Chemikern publicirt wurden.

Digitized by Google

Die Zirkonerde, welche ich zu dieser Untersuchung verwandte, war aus Zirkonen von Buncomb Co. N. C. U. S. America dargestellt und stimmte vollständig den Reaktionen gemäss mit der Zirkonerde überein, welche von anderen Chemikern untersucht wurde.

Ueber zwei isomere Anthracenmonosulfosäuren und die derivirenden Anthracenmonohydroxyle (Anthrole);

von

Emil Linke.

Das Anthracen ist seit einigen Jahren häufig Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Die chemische Literatur weist eine Reihe der interessantesten Arbeiten über diesen Körper auf. Aehnlich wie bei dem Benzol und Naphthalin sind aus ihm Additions- und Substitutionsproducte, Chinone und Säuren dargestellt worden und nur die Phenole desselben sind bis jetzt fast gänzlich unberücksichtigt geblieben. Es schien mir daher von Interesse, zu versuchen, ob die Darstellung zuvörderst von einatomigen Phenolen, nach der von Kekulé, Dusart und Würtz aufgefundenen Methode — Zusammenschmelzung der Sulfoderivate mit Kalihydrat — möglich sei. Untersuchungen in dieser Richtung sind es, welche ich in nachstehender Abhandlung mittheile.

I. Darstellung von zwei isomeren Anthracenmonosulfosäuren.

Bereits Anderson[1]) giebt in seiner Abhandlung über Anthracen an, dass Schwefelsäure das Anthracen unter grüner Färbung und Bildung einer Sulfosäure löst; später

[1]) Transactions of the Royal Society of Edinburgh 22, 681.

Digitized by Google

bestätigen Gräbe, Liebermann und Strecker[1]) in ihrer Abhandlung über Alizarin und andere Abkömmlinge des Anthracens die Angabe Anderson's und bemerken zugleich, dass das Bleisalz der Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_9SO_3H$ in deutlichen gelblichweissen Säulen krystallisirt.

Die Anthracenmonosulfosäure ist demnach noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Ich sah mich daher veranlasst, zunächst mit der Darstellung von Anthracenmonosulfosäure mich zu beschäftigen. Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich nun zwei isomere Anthracenmonosulfosäuren erhalten.

Das Anthracen bildet nicht so leicht wie das Benzol und Naphthalin Sulfosäuren, da es sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure, namentlich bei hohen Temperaturen, sehr leicht zersetzt unter Bildung schmieriger und verkohlter Producte. Ich stellte daher viele Versuche nach verschiedenen Richtungen hin an und bin endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

Ein Theil reines Anthracen (Schmelzpunkt 210—213°) wird mit drei Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Schale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren so lange erwärmt, bis eine herausgenommene und in Wasser gelöste Probe schwach braun gefärbt ist, d. h. bis zu dem Zeitpunkte, wo der grösste Theil des angewendeten Anthracens in Anthracenmonosulfosäure umgewandelt ist, und nur wenig schmierige Producte gebildet worden sind. Während der Reaction entwickelt sich stets etwas schweflige Säure. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser gelöst und das unveränderte Anthracen abfiltrirt, welches dann zu späteren Operationen verwendet wird. Das Filtrat erhitzt man zum wallenden Sieden, übersättigt mit neutralem Bleicarbonat, lässt absitzen und filtrirt die Salzlösung von dem schwefelsauren Blei und dem überschüssig zugegebenen Carbonat ab. Durch Auskochen des Rückstandes mit nicht zu vielem Wasser und weiteres Verfahren

[1]) Chem. Centralbl. 1868, S. 952.

Digitized by Google

in vorerwähnter Weise wird eine zweite verdünntere Lösung erhalten. Die Lösungen secerniren beim Erkalten geringe Mengen weniger gut ausgebildeter Säulen, welche bald cohärente Krusten, bald nur lockere Haufen oder Büschel bilden. Es ist dies das β Bleisalz. Diese β Bleiverbindung wird durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser von den Spuren beigemengten α Salzes getrennt. Das β Bleisalz ist braun gefärbt, es wird in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas entbleit, durch Bleicarbonat regenerirt und aus vielem Wasser umkrystallisirt. Aus dieser Lösung krystallisirt das β Bleisalz in schönen gelblichweissen Säulen, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten werden.

Wird die Mutterlauge vom rohen β Sulfoanthralat ziemlich stark concentrirt, so scheiden sich nach einigem Stehen in der Kälte neben wenig β Bleisalz ziemliche Mengen der α Bleiverbindung in Krusten oder dunklen und harten Warzen ab. Härte und Farbe der Krystalle entspringen einem Gehalt an etwas dunkler harziger Materie. Die von den Krystallen abgegossenen und abgepressten Mutterlaugen enthalten unkrystallisirbare, schmierige Producte, welche in Wasser und Weingeist sich lösen. Das α Bleisulfoanthralat wird durch fractionirte Lösung und Krystallisation von dem beigemengten β anthracenmonosulfosauren Blei getrennt und einige Male aus Wasser umkrystallisirt; zur Entfernung der den Krystallen anhängenden braunen Farbe theilweise entbleit und das im Filtrat zerlegte Salz durch Bleicarbonat regenerirt. Aus der nun nur noch schwach in's Gelbliche scheinenden Lösung schiesst das α Sulfoanthralat in hellgelben Krystallen an, welche behufs völliger Reinheit zwei- bis dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Im Uebrigen gaben alle Versuche viel mehr α als β Salz.

Die von mir untersuchten Salze differiren hauptsächlich in den Löslichkeitsverhältnissen, es sind die α Salze in Wasser viel leichter löslich als die der β Säure.

Digitized by Google

α Anthracenmonosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3H$.

Die freie Säure erhält man aus dem α Baryum- oder Bleisalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure oder auch aus dem Bleisalz durch Abscheiden mit Schwefelwasserstoffgas und Eindampfen der Lösung. Bei hinreichender Concentration scheidet sie sich in gelblichen Säulen oder Tafeln aus. Sie ist in heissem Wasser etwas, aber nicht sehr viel löslicher wie in kaltem Wasser, welches sie reichlich aufnimmt. An der Luft hält sie sich gut.

Das α Bleisalz $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4H_2O$ krystallisirt in hellgelben Blättchen, löst sich sehr leicht in heissem Wasser, etwas weniger in kaltem. Die Analyse führt zu obiger Formel.

0,9845 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,098 Wasser
0,251 Grm. trocknes Salz lieferten 0,425 CO_2 und 0,0595 H_2O
0,2955 Grm. trocknes Salz lieferten 0,1225 $PbSO_4$

	Berechnet.	Gefunden.
C	46,60	46,17
H	2,50	2,63
Pb	28,71	28,33
$4H_2O$	9,98	9,95

Das α Baryumsalz $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 6H_2O$ bildet gelbliche Nadeln und löst sich in Wasser noch leichter als das α Bleisalz. Es wurde aus dem Gemisch von Sulfosäure mit Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat direct erhalten und durch vielmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

2,830 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,465 Wasser
0,704 Grm. trocknes Salz lieferten 0,252 $BaSO_4$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	21,04	20,98
$6H_2O$	16,58	16,44

Das α Natriumsalz, krystallisirt in mikroskopischen Plättchen, ist in Wasser leicht löslich und wie das α Bleisalz in heissem Wasser etwas löslicher als in kaltem. Es wurde durch Wechselzersetzung des α Barium- oder Bleisalzes mit Natriumsulfat erhalten.

Digitized by Google

β Anthracenmonosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3H$.

Die aus dem β Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas oder durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure abgeschiedene und aus der wässrigen Lösung durch Verdunsten erhaltene Säure bildet schöne lange hellgelbe Säulen. In Wasser sind dieselben schwer löslich und an der Luft sehr beständig.

Das β Bleisalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 7H_2O$ krystallisirt in gelblichweissen Säulen, ist in Wasser sehr schwer löslich, in kaltem sehr wenig, reichlicher, aber immerhin wenig in kochendem.

1,334 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,2345 Wasser
0,3245 Grm. trocknes Salz lieferten 0,550 CO_2 und 0,078 H_2O
0,339 Grm. trocknes Salz lieferten 0,1415 $PbSO_4$

	Berechnet.	Gefunden.
C	46,60	46,23
H	2,50	2,67
Pb	28,71	28,51
$7H_2O$	17,48	17,57

Das β Baryumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 7H_2O$ ist in Wasser etwas leichter löslich wie das β Bleisalz. Es wurde wie das α Baryumsalz aus dem Gemisch von Sulfosäure mit Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat direct erhalten. Aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich in schönen perlmutterglänzenden Tafeln aus, welche eine schwach gelbliche Färbung besitzen.

1,022 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,198 Wasser
0,296 Grm. trocknes Salz lieferten 0,1045 $BaSO_4$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	21,04	20,76
H_2O	19,36	19,37

Das β Natriumsalz wurde durch Wechselzersetzung von β Baryum- oder Bleisalz mit Natriumsulfat erhalten. Es krystallisirt in schönen, langen, gelblichen Säulen und ist schwer löslich, in heissem Wasser etwas löslicher wie in kaltem.

Digitized by Google

II. Darstellung von zwei isomeren Anthracenmonohydroxylen (Anthrole).

Aus den Kalisalzen der α und β Anthracenmonosulfosäure wurden durch Schmelzen mit Kalihydrat[1]) zwei Anthrole α und β dargestellt. In beiden Fällen wurde genau dieselbe Darstellungsmethode angewandt. Ueberschüssiges Kalihydrat wird mit wenig Wasser in einer Silberschale erhitzt und dann das betreffende Kalisalz zugegeben. Erst nachdem das zugebrachte Wasser ziemlich verdampft ist, beginnt die Reaction, was man sehr leicht an den in der Schmelze herumschwimmenden, noch unangegriffenen Krystallaggregaten des Kalisalzes erkennen kann. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe aus der Schmelze, löst sie in Wasser, setzt einige Tropfen Säure zu und sieht, ob sich reichliche Mengen von Anthrol abscheiden. Zu lange und zu stark darf die Schmelze nicht erhitzt werden, da sonst sich leicht viel kohlige und schmierige Producte bilden, welche dann die Reindarstellung des Anthrols sehr erschweren. Nach Beendigung der Reaction wird die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sehr bald eine gehörige Menge von Anthrol ab, welches durch Filtriren und Auswaschen als amorphe Masse erhalten wird. Schon hier tritt die Verschiedenheit der beiden Anthrole deutlich hervor. Während das α Anthrol als braunschwarze, weniger reine Masse erhalten wird, resultirt das β Anthrol als dunkelgrüne, reinere Masse und ist an der Luft beständiger. Zu ihrer Reinigung werden beide Anthrole wiederholt in Aether gelöst und filtrirt. Hierbei bleiben mehr oder weniger schmierige Producte zurück, welche in Alkohol löslich sind. Das Filtrat wird in einer Kohlensäure-Atmosphäre oder in einem luftleeren Raume zur Trockne gebracht. Da sich beide Anthrole in Aether und Alkohol leicht lösen, so werden sie aus ihnen nicht schön krystallisirt erhalten.

[1]) Bei den später ausgeführten Versuchen wurden an Stelle der Kalisalze der Anthracenmonosulfosäure und des Kalihydrats die entsprechenden Natronsalze und Natronhydrat mit Erfolg angewendet.

Digitized by Google

In Wasser sind sie dagegen unlöslich; deshalb werden behufs weiterer Reinigung die Anthrole in Alkohol gelöst, filtrirt und Wasser hinzugefügt, in welches man vorher zum Verdrängen der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Es scheidet sich sehr bald das betreffende Anthrol in Krystallen aus. Dieselben sind auch dann fast farblos, wenn die alkoholische Lösung noch bräunlich gefärbt ist. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Auch ist es gut, in den Trichter Kohlensäure zu leiten, um jede Oxydation zu verhindern.

Das α Anthrol $C_{14}H_9OH$ krystallisirt in stark glänzenden, hellgelben Nadeln, zuweilen auch in Plättchen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, weniger leicht in Chloroform lösen und unlöslich in Wasser sind. In Alkalien löst es sich leicht auf und wird daraus bei Abwesenheit von Luft durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In alkalischer Lösung oder mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, oxydirt es sich zu einem dunkelbraunen Körper. Bei 250° zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen.

Giesst man in eine Lösung von α Anthrol in Weingeist Brom, so scheidet sich nach dem Erwärmen im Wasserbade ein flockiges Bromproduct aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst das α Anthrol beim Erwärmen im Wasserbade unter Bildung einer Sulfosäure.

0,201 Grm. gaben 0,6365 CO_2 und 0,0945 H_2O

	Berechnet.	Gefunden.
C	86,59	86,37
H	5,15	5,22
O	8,25	—

Das β Anthrol, $C_{14}H_9OH$ bildet gelbliche Säulen, ist etwas schwerer löslich in Aether und Alkohol wie das α Anthrol. Eine Lösung desselben bei Zutritt von Luft erhitzt oxydirt sich zu einem dunkelgrünen Körper. Auch das β Anthrol zersetzt sich, ehe es schmilzt. Mit Brom bildet es ein Bromproduct und mit Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Unterschied von derjenigen des α Anthrols näher festgestellt werden soll.

Digitized by Google

0,238 Grm. gaben 0,752 CO_2 und 0,1125 H_2O

	Berechnet.	Gefunden.
C	86,59	86,19
H	5,15	5,25
O	8,25	—

Ich beabsichtige, eingehendere Untersuchungen über beide Anthrole anzustellen; so einige der wichtigeren Umsetzungsproducte derselben und namentlich auch die von ihnen derivirenden Sulfosäuren und mehratomigen Phenole zu untersuchen.

Ueber eine einfache Darstellungsweise des Glykols;

von

A. Zeller und G. Hüfner.

In Band **10**, S. 270 dieses Journals [2] haben wir in aller Kürze mitgetheilt, dass es uns gelungen sei, in verhältnissmässig wenig Zeit durch blosses Kochen von Aethylenbromid mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali reinstes Glykol herzustellen. Wir waren, wie bereits in jener kurzen Notiz erwähnt, zur Anstellung dieses Versuchs durch eine Mittheilung des Herrn Demole über Glykoldarstellung veranlasst worden, aus welcher uns hervorzugehen schien, dass das Wesen der von ihm beobachteten Reaction lediglich in einer Umsetzung zwischen Wasser und Aethylenbromid beruhe.

Wenn dies der Fall, so schlossen wir, werde es wohl räthlich sein, überhaupt nur eine wässrige Salzlösung, als Salz aber ein solches zu verwenden, dessen Säure für die Aetherbildung zu schwach, die vielmehr bei der Zersetzung des Salzes gasförmig entweichen könne.

Wir wählten als solches das neutrale kohlensaure Kali. Von der Anwendung der blossen wässrigen Kalilauge haben

Digitized by Google

wir gleich von vornherein Abstand genommen, weil sich in einigen Lehrbüchern besonders hervorgehoben findet, dass nur die weingeistige, nicht aber die wässrige Kalilösung auf Aethylenbromid zersetzend wirke[1]).

Nach unserer Vorstellung sollte nun die Reaction in der einfachen Weise verlaufen, die durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht ist:

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} + \begin{matrix} KaO \\ KaO \end{matrix} \right\} CO =$$

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} HBr \\ HBr \end{matrix} + \begin{matrix} KaO \\ KaO \end{matrix} \right\} CO =$$

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} KaBr \\ KaBr \end{matrix} + H_2O + CO_2. \right.$$

Es werde also, meinten wir, unter dem Einflusse des Alkalis in der Siedehitze zunächst die Wasserzersetzung begünstigt und so die Umsetzung zwischen Wassermolekülen und solchen des Aethylenbromids erleichtert werden; erst in zweiter Linie könne das Salz selbst zersetzt, der Bromwasserstoff durch Bindung an das Alkali unschädlich gemacht und die Kohlensäure verjagt werden.

Bei Anstellung des Versuchs entwich denn auch wirklich Kohlensäure und wir erhielten in der That neben Bromkalium das erwartete Glykol.

Die durch mehrmalige Destillation von Wasser befreite, bei etwa 194° siedende, süss schmeckende Flüssigkeit ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,3669 Grm. der Substanz lieferten, mit Kupferoxyd in Sauerstoffstrom verbrannt, 0,5241 Grm. Kohlensäure und 0,3232 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
C_2 =	24,0	38,7	38,9
H_6 =	6,0	9,7	9,8
O_2 =	32,0	51,6	—
	62,0	100,0	

Ob nun freilich die Reaction wirklich in der von uns gedachten Weise erfolgt, oder ob sie vielmehr dergestalt verläuft, wie es folgende Formeln versinnlichen:

[1]) Kolbe, Lehrb. der organ. Chemie, 1, 359, und Strecker, Lehrb. der org. Chemie 1867, 423.

Digitized by Google

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} + \begin{matrix} KaO \\ KaO \end{matrix} \right\} CO =$$

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} KaBr \\ KaBr \end{matrix} + CO \right\} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} =$$

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} KaBr \\ KaBr \end{matrix} + CO_2 + H_2O,$$

ob also gerade die Umsetzung zwischen dem Salz und dem Aethylenbromid in gewissem Sinne der primäre Vorgang ist, das wird sich vor der Hand wohl schwerlich experimentell feststellen lassen. —

Wir haben seitdem denselben Versuch noch mehrfach und zwar immer unter Anwendung der gleichen Menge von Aethylenbromid, aber mit verschiedenen Mengen von Salz und Wasser wiederholt. Als Resultat aller unserer Versuche hat sich herausgestellt, dass der Process am raschesten und für die Ausbeute an Glykol am vortheilhaftesten verläuft, wenn man gleiche Moleküle Aethylenbromid und kohlensaures Kali[1]) mit einer grösseren Menge von Wasser, als zur Lösung des Salzes nothwendig ist, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Auf 188 Grm. Aethylenbromid und 138 Grm. kohlensaures Kali nimmt man zweckmässig nicht weniger als ein volles Liter Wasser. Bei Berücksichtigung gerade dieses letztern Momentes, einer gehörigen Verdünnung der Salzlösung, verläuft die Reaction nicht allein viel rascher, — in unseren Versuchen war nach circa 10stündigem Sieden bereits alles Aethylenbromid verschwunden, — sondern vermeidet man auch am ehesten den Eintritt von Reactionen, die eine Bildung der unangenehm riechenden Bromsubstitutionsproducte des Aethylens zur Folge haben.

Nach beendeter Reaction giesst man die Flüssigkeit, so lange sie noch warm ist, in eine Schale und dampft sie vorsichtig im Wasserbade ein, so weit, bis sich reichliche Salzmassen auszuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird dann die breiige Masse auf's Filter gebracht und dort noch so oft wie möglich unter Anwendung der Bunsen'schen Pumpe mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in welchem das Glykol löslich ist.

[1]) Um sicher zu sein, dass in der That das kohlensaure Kali allein, und nicht etwa als Verunreinigung anwesendes Aetzkali, wirksam sei, haben wir vor jedem Versuche längere Zeit einen Strom von Kohlensäure durch die Lösung des Salzes geleitet. — Es verdient hier bemerkt zu werden, dass uns die Reaction mit dem Natronsalze gar nicht gelungen ist. —

Digitized by Google

Die durch Filter gelaufene Flüssigkeit wird nun sofort auf dem Oelbade destillirt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis nur noch eine trockne, in der Regel etwas braun gewordene Salzmasse zurückbleibt. Das Quecksilber des Thermometers kann während dem bis auf 250° steigen.

Das reine Glykol gewinnt man durch fractionirte Destillation aus demjenigen Theile des Destillats, der von 180° an übergeht; aber auch aus der Portion, welche zwischen 110° und 180° destillirt, lässt sich nach erneuerter Concentration derselben auf dem Wasserbade noch eine beträchtliche Quantität, bis zu 10 Grammen, in unseren Versuchen, von Glykol gewinnen.

Nach der eben beschriebenen Methode haben wir von je 188 Grm. Aethylenbromid durchschnittlich 33 Grm. Glykol erhalten, d. h. also etwas über 53 % der theoretischen Ausbeute; in einzelnen Fällen aber sogar 38 Grm., das sind über 61 %, eine Zahl, die, wie man aus beifolgender Tabelle ersieht,

Methode von	Angewandtes Aethylenbromid in Grm.	Gewonnene Glykolmenge in Grm.	Procente der theoretischen Ausbeute.
Henri	1000	80	24,2
Würtz	350	47	40,7
Demole	195	23	35,7
Zeller und Hüfner	188	38	61,3

alle nach den früheren Methoden gewonnenen um ein Bedeutendes, selbst die nach Würtz's Verfahren erhaltene, um mehr als die Hälfte übertrifft.

Wie das Aethylenbromid, so lässt sich auch das Aethylenchlorid zur Glykolbereitung nach unserem Verfahren benutzen. Ein vorläufiger Versuch, angestellt mit 40 Grm. des Chlorids und mit 56 Grm. trocknen kohlensauren Kalis, gelöst in 400 Ccm. Wasser, ergab z. B. ohne Weiteres über 12 Grm. reinen Glykols, also gleichfalls ungefähr 50 % der theoretischen Ausbeute.

Aber das Chlor sitzt fester als das Brom. Anstatt nach wenigen Stunden war das Aethylenchlorid erst nach dreitägigem Kochen verschwunden. Sonst dürfte sich aber das Chlorid wegen seines grösseren Procentgehaltes an Aethylen bedeutend vor der Bromverbindung empfehlen.

Tübingen, den 10. März 1875.

Digitized by Google

Thermochemische Untersuchungen XVI u. XVII;

von

Julius Thomsen.

XVI. Ueber Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium.

A. Lithium, Natrium und Kalium.

1. Die genannten drei Alkalimetalle zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und bilden alsdann eine wässrige Lösung des Hydrats unter Entwickelung von Wasserstoff. Aus der diesem Processe begleitenden Wärmetönung lässt sich demnach leicht die Bildungswärme des Hydrats berechnen, denn die Wärmetönung R ist aus folgenden zwei Gliedern zusammengesetzt:

$$R = (M, O, H, Aq) - (H^2, O),$$

wenn M ein Atom Metall bezeichnet.

Der Versuch ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, denn die Metalle haben ein geringeres specifisches Gewicht als das Wasser. Wenn man den Versuch in der Art anstellen wollte, dass man die Metalle auf Wasser schwimmend dasselbe zersetzen liesse, würde theils ein bedeutender Verlust an Wärme entstehen, theils besonders beim Kalium und Natrium eine Entzündung des Wasserstoffs stattfinden können.

Es war demnach nothwendig, die Metalle unter die Oberfläche des Wassers zu bringen, aber auch dieses war wegen der stürmischen Gasentwickelung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Am leichtesten konnte es mit dem Lithium geschehen. Dicker Lithiumdrath mit reiner Oberfläche wurde unter Steinöl in einem aus Drathnetz gebildeten Cylinder eingelegt, und nachdem dieser geschlossen war, wurde er in Wasser getaucht. Durch das Gewicht des Drathnetzes legt sich dieses auf den Boden des mit Wasser gefüllten Gefässes, das Wasser dringt durch

Digitized by Google

die Poren des Netzes zum Lithium hinein und die Zersetzung des Wassers verläuft ruhig, indem der Wasserstoff die Poren des Drathnetzes durchdringt und durch's Wasser emporsteigt.

Beim Natrium ist die Reaction weit energischer als beim Lithium, und es ist nothwendig, ein etwas abgeändertes Verfahren zu benutzen, weil sonst leicht etwas von dem durch die grosse Hitze geschmolzenen Metall durch die Poren des Metallnetzes hinausdringt und zur Oberfläche des Wassers hinaufsteigt. Die Hitze ist so gross, dass das Natrium völlig glühend wird, was man leicht beobachtet, wenn man ein im Drathcylinder eingelegtes Stück Natrium in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss hineinsteckt. Der Versuch muss aber mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, weil oft eine plötzliche und das Glasgefäss zerschmetternde Explosion stattfinden kann.

Sicherer aber arbeitet man folgendermaassen. Eine Platinaschale von 5 Centimetern Durchmesser wird mit einem Deckel von dichtem Drathnetz versehen, dessen etwa 1 Centimeter breiter Rand die Platinaschale hinlänglich fest umschliesst. Im Deckel ist ein steifer Drath befestigt, durch welchen man den Apparat in's Wasser hinunterdrücken kann. Die Platinaschale ist halb mit Steinöl gefüllt und darin befinden sich die Natriumstücke, welche man für den Versuch verwenden will. Wird nun dieser Apparat etwas schnell in's Wasser des Calorimeters hineingetaucht, dann dringt das Wasser allmählich in die Platinaschale hinein und kommt unter dem Steinöl mit dem Natrium in Berührung; da dieses aber wegen seiner geringen specifischen Schwere und der stattfindenden Gasentwickelung nur wenig in's Wasser hineintaucht, so ist die Reaction gedämpft und hinlänglich regelmässig, um eine genaue Messung der Wärmeentwickelung zu gestatten.

Beim Kalium sind aber selbst diese Mittel unzureichend, um die höchst energische Wirkung hinlänglich zu dämpfen. Ich verfuhr deshalb folgendermaassen. Reines Kalium wurde unter Steinöl geschmolzen und in ein Glasrohr von etwa 3 Millimetern Oeffnung aufgesogen. Nach-

Digitized by Google

dem das Kalium in der Glasröhre erkaltet war, wurde diese in Stücke von etwa 15 Millimeter Länge getheilt und unter Steinöl zerschnitten. Diese kleinen, an beiden Enden offenen, mit Kalium gefüllten Glasröhren wurden alsdann in's Steinöl der oben beschriebenen Platinaschale gelegt, der Deckel aus Drathnetz aufgesetzt und das Ganze dann in Wasser getaucht. Das Wasser, welches jetzt in die Platinaschale hineindringt, kommt mit dem Kalium der Glasröhren in Berührung, und die Zersetzung des Wassers beginnt. Durch die Hitze der Zersetzung und die gleichzeitige Abkühlung durch's umgebende Wasser zerspringen allmählich die kleinen Glasröhren der ganzen Länge nach, indem sich das Kalium löst, und nach beendetem Versuch sind die Glasröhrchen zu einem groben Pulver verwandelt.

Die Quantität des in einem Versuche gelösten Metalls wurde bei allen drei Metallen in der Art bestimmt, dass die ganze durch die Lösung des Metalls in Wasser erhaltene Flüssigkeit mit einer titrirten Säure neutralisirt wurde, wodurch der unsicheren Gewichtsbestimmung der Metalle selbst entgangen wurde.

Ich werde nun die Einzelnheiten der Versuche mit diesen drei Metallen näher besprechen.

a. Lithium.

2. In den Versuchen mit dem Lithium enthielt das Calorimeter 225 Grm. Wasser; sein Gewicht war 146 Grm. Platin und entspricht mit den Utensilien 5 Grm. Wasser; der ganze Wasserwerth des Calorimeters ist demnach 230 Grm. In der folgenden Tafel bezeichnet

T die Temperatur der Luft,

t_a und t_b die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction,

s das Gewicht der Säure in Grammen, welche zur Neutralisation der entstandenen Lösung von Lithiumhydrat nöthig war.

Die zur Neutralisation benutzte Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

hatte die Stärke HClAq = 3640 Grm., welches Gewicht demnach 1 Mol. Lithiumhydrat entspricht.

Aus der Temperatursteigerung, $t_b - t_a$, berechnet sich alsdann die der Bildung von 1 Mol. Lithiumhydrat entsprechende Wärmetönung durch die Formel

$$R = 230\,(t_b - t_a)\,.\,\frac{3640}{s}.$$

Die Versuche gaben folgendes Resultat:

(Li, Aq)

No.	T	t_a	t_b	s	R
641	18°,5	18°,005	19°,265	21,62 Grm.	48790°
642	18,5	18,065	19,365	22,09 „	49270
643	18,5	18,160	19,170	17,31 „	48850

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist demnach 48970°. Diese Zahl erfordert aber eine kleine Correctur, denn der sich in der Reaction entwickelnde Wasserstoff ist mit Wasserdampf gesättigt, und die Verdampfung dieser Wassermenge hat eine geringe Wärmemenge verlangt. Da die Spannung der Wasserdämpfe bei 19° 16,35 Mm. beträgt, wird durch jedes entwickelte Atom (Gramm) Wasserstoff $\frac{16,35}{760}$. 9 Grm. = 0,193 Grm. Wasser als Dampf fortgeführt, und zur Verdampfung dieser Wassermenge ist demnach

$$593^c \times 0,193 = 114^c.$$

Wird dieser Werth zu 48970° addirt, dann resultirt

$$(Li, O, H, Aq) - (H^2, O) = 49084^c.$$

Da nach meinen Bestimmungen

$$(H^2, O) = 68360,$$

wird die Wärmetönung bei der Bildung einer Lösung von Lithiumhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff

$$(Li, O, H, Aq) = 117440^c.$$

Digitized by Google

Zur Vergleichung mit der Oxydationswärme anderer Metalle ist es zweckmässig, die Wärmetönung bei der Bildung derselben Lösung aus Lithium, Sauerstoff und Wasser zu berechnen; es ist

$$2(Li, O, H, Aq) = (Li^2, O, Aq) + (H^2, O),$$

woraus dann folgt:

$$(Li^2, O, Aq) = 166520^c,$$

d. h. die Wärmemenge, welche der Bildung des Anhydrids Li_2O und dessen Auflösen in Wasser entspricht.

Da die Neutralisationswärme des Lithions nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. **143**, 356) bekannt ist, können auch Wärmetönungen für andere Reactionen berechnet werden, z. B.

$$\begin{array}{cccccccc} (Li,O,H,Aq) & + & (Cl,H,Aq) & + & (LiOHAq, ClHAq) & = & (Li,Cl,Aq) & + & (H^2,O) \\ 117440 & + & 39320 & + & 13350 & = & x & + & 68360 \end{array}$$

woraus dann

$$(Li, Cl, Aq) = 102250^c$$

für die Bildung von 1 Mol. Chlorlithium in wässriger Lösung. Ferner

$$\begin{array}{ccccc} (Li^2, O, Aq) & + & (Li^2, OAq, SO^3Aq) & = & (Li^2, O, SO^3Aq) \\ 166520 & + & 31290 & = & x \end{array}$$

woraus dann

$$(Li^2, O, SO^3Aq) = 197810^c$$

für die Bildung von 1 Mol. Lithiumsulphat in wässriger Lösung aus Lithium, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösungswärme des Chlorlithiums ist durch folgende Versuche bestimmt. Wasserfreies LiCl, durch Schmelzen des Salzes dargestellt, wurde in Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen. Die Wassermenge betrug 600 Grm.; das Gewicht des Chlorlithiums ist in der Tafel mit a bezeichnet. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 606\,(t_b - t_a)\,\frac{42{,}5}{a},$$

indem 42,5 Grm. ein Molekül Chlorlithium ist.

Digitized by Google

$(LiCl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	a	R
644	19°,0	18°,460	20°,650	6.695 Grm.	8444°
645	19,0	18,500	20,820	7,075 „	8445
646	19,0	18,455	20,050	4,875 „	8427

Das wasserfreie Chlorlithium löst sich demnach in Wasser unter Entwickelung von 8440°.

Für das Lithium haben wir demnach folgende Werthe gefunden:

Wässrige Lösungen.	(Li, O, H, Aq)	= 117440°	Hydrat.
	(Li^2, O, Aq)	= 166520	Oxyd.
	(Li^2, O, SO^3Aq)	= 197810	Sulphat.
	(Li, Cl, Aq)	= 102250	Chlorid.
	(LiCl, Aq)	= 8440	Lösungswärme.
Festes Salz	(Li, Cl)	= 93810	wasserfreies Salz.

b. Natrium.

3. Das Calorimeter, welches in den Versuchen mit Natrium benutzt wurde, enthielt 1000 bis 1050 Grm. Wasser; das Gewicht ist unten in der Tafel mit a bezeichnet. Der Wasserwerth des Calorimeters war 21 Grm. In der folgenden Tafel sind die Versuche zusammengestellt; die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie oben in der Tafel für Lithium; die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = (a + 21)(t_a - t_b)\frac{3640}{s},$$

indem s eben so wie oben dasjenige Gewicht Chlorwasserstoffsäure, dessen Molekül 3640 Grm. ist, welche zur genauen Neutralisation der entstandenen Natronlösung erfordert wurde, bezeichnet. Die Grösse $\frac{s}{3640}$ zeigt demnach, welcher Bruchtheil eines Atoms Natrium in jedem Versuche zu Natronlösung oxydirt wurde; mit der Atomzahl des Natriums multiplicirt giebt es das Gewicht des

Digitized by Google

Natriums; es ist aber für die Berechnung nicht nothwendig, das Gewicht des Metalls zu kennen. Die Versuche sind folgende:

(Na, Aq)

No.	a	T	t_a	t_b	s	R
647	1000 Grm.	18°,0	17°,665	19°,000	114,07 Grm.	43194°
648	1000 „	18,0	17,655	19,545	162,00 „	43358
649	1000 „	18,0	18,000	19,980	171,25 „	42971
650	1050 „	18,0	17,435	18,460	92,00 „	43442
651	1050 „	18,0	17,345	18,840	134,11 „	43420

Das Mittel dieser 5 Versuche ist 43337°; wird hierzu, eben so wie in den Versuchen mit dem Lithium, als Correctur für diejenige Wärmemenge, welche der sich entwickelnde Wasserstoff im Wasserdampf mit sich fortführt, 114° addirt, resultirt

$$(Na, O, H, Aq) - (H^2, O) = 43450°$$

als diejenige Wärmemenge, welche durch Zersetzung von 1 Mol. Wasser durch 1 Atom Natrium entspricht, wenn das gebildete Natronhydrat als wässrige Lösung resultirt.

In ähnlicher Weise, wie ich es oben beim Lithium gezeigt habe, lässt sich der Werth

$$(Na, O, H, Aq) = 111810°$$

berechnen, d. h. die Wärmemenge bei der Bildung eines Moleküls Natronhydrat in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff; ferner

$$(Na^2, O, Aq) = 155260°$$

für die Bildung von einer 2 Atome enthaltenden Natronlösung aus Natrium, Sauerstoff und Wasser.

4. Die Neutralisationswärme des Natronhydrats habe ich für eine sehr grosse Anzahl von Säuren bestimmt (Pogg. Ann. **138**, 201 u. 488; **139**, 193; **140**, 88 u. 497; vergl. **143**, 529), und da ich gleichfalls die Bildungswärme einer grossen Anzahl Säuren, so wie auch die Lösungs-

Digitized by Google

wärme vieler Salze bestimmt habe, lässt sich die Bildungswärme einer grösseren Anzahl von Natriumsalzen sowohl im gelösten als im festen Zustande berechnen. Ich werde hier die Berechnung beispielsweise für einige dieser Salze, für welche wir später Anwendung finden werden, durchführen.

Die Neutralisationswärme für 1 Mol. Natronhydrat in wässriger Lösung beträgt

für Chlorwasserstoffsäure	13740^c
„ Bromwasserstoffsäure	13750
„ Jodwasserstoffsäure	13675;

da ferner die Bildungswärme dieser drei Säuren in wässriger Lösung nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. **148**, 177) folgende ist:

$$(H, Cl, Aq) = 39320^c$$
$$(H, Br, Aq) = 28380$$
$$(H, J, Aq) = 13170$$

und da die Lösungswärme des Chlor-, Brom- und Jodnatriums nach meinen Bestimmungen (Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 711) folgende ist:

$$(NaCl, Aq) = -1180^c$$
$$(NaBr, Aq) = -150$$
$$(NaJ, Aq) = +1220,$$

wird nach der Formel

$$(Na, O, H, Aq) + (H, Cl, Aq) + (NaOHAq, HClAq) = (Na, Cl, Aq) + (H^2, O)$$

die Bildungswärme von 1 Mol. NaCl in wässriger Lösung

$$(Na, Cl, Aq) = 96510^c,$$

und da ferner

$$(Na, Cl) + (NaCl, Aq) = (Na, Cl, Aq),$$

wird die Bildungswärme für 1 Mol. krystallisirten Chlornatriums

$$(Na, Cl) = 97690^c,$$

und in derselben Weise sind die übrigen unten mitgetheilten Werthe berechnet.

Digitized by Google

Wenn wir mit Berthelot die Wärmetönung bei der Lösung von wasserfreiem Natronhydrat in Wasser, d. h.

$$(NaOH, Aq) = 9780^c \text{ Berthelot}$$

setzen, dann wird die Bildungswärme des festen Hydrats

$$(Na, O, H) = 111810^c - 9780 = 102030^c.$$

Für die wichtigsten Reactionen des Natriums, die bei Berechnungen Anwendung finden, gilt demnach:

Festes Hydrat	(Na, O, H)	= 102030^c	Hydrat.
Wässrige Lösungen	(Na, O, H, Aq)	= 111810	Hydrat.
	(Na, S, H, Aq)	= 60450	Sulphhydrat.
	(Na^2, O, Aq)	= 155260	Natron.
	(Na^2, O, SO^3Aq)	= 186640	Sulphat.
	(Na, O, Cl, Aq)	= 83310	unterchloriges Salz.
	(Na, Cl, Aq)	= 96510	Chlorid.
	(Na, Br, Aq)	= 85580	Bromid.
	(Na, J, Aq)	= 70300	Jodid.
Krystallisirte Salze	(Na, Cl)	= 97690	Chlorid.
	(Na, Br)	= 85730	Bromid.
	(Na, J)	= 69080	Jodid.

Ich werde diese Werthe unten mit denjenigen, welche ich für Lithium und Kalium gefunden habe, vergleichen.

c. Kalium.

5. Die Versuche mit Kalium wurden in der oben (1) beschriebenen Art durchgeführt; das Calorimeter war dasselbe wie das in den Versuchen mit Natrium benutzte; die Wassermenge betrug in allen Versuchen 1050 Grm. und die Versuche sind demnach nach der Formel

$$R = (1050 + 21)(t_b - t_a)\frac{8640}{s}$$

zu berechnen, siehe oben (3). Die Versuche sind die folgenden:

(K, Aq)

No.	T	t_a	t_b	s	R
652	18°,2	17°,760	18°,633	71,4 Grm.	47620^c
653	18,2	17,845	18,685	68,7 „	47620
654	18,1	17,850	18,300	36,3 „	48280
655	18,1	17,330	17,780	36,2 „	48410
656	18,0	17,620	18,345	58,7 „	48020

Digitized by Google

Wird zum Mittelwerth 47990° dieser 5 Specialresultate 114° als die durch den Wasserdampf des Wasserstoffs fortgeführte Wärme addirt (siehe oben), dann resultirt

$$(K, O, H, Aq) - (H^2, O) = 48100^c$$

als diejenige Wärmemenge, welche bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium entwickelt wird.

In ähnlicher Weise wie oben (3) berechnen sich die Wärmetönungen, welche der Bildung von Kalihydrat in wässriger Lösung entspricht, d. h.

$$(K, O, H, Aq) = 116460^c$$
$$(K^2, O, Aq) = 164560.$$

Da nun die Lösungswärme des Kalihydrats nach Berthelot's Untersuchungen

$$(KOH, Aq) = 12460^c \text{ Berthelot}$$

beträgt, so wird die Bildungswärme des wasserfreien Kalihydrats

$$(K, O, H) = 104000^c.$$

6. Die Neutralisationswärme des Kalihydrats ist nach meinen Untersuchungen gleich derjenigen des Natronhydrats; mit Chlorwasserstoffsäure giebt Kali 13750°, während Natron 13740°; mit Schwefelsäure geben 2 Mol. Kalihydrat 31290°, während 2 Mol. Natronhydrat 31380°.

Die Lösungswärme des Chlor-, Brom- und Jodkaliums ist nach meinen Untersuchungen

$$(KJ, Aq) = -4440^c$$
$$(KBr, Aq) = -5080$$
$$(KJ, Aq) = -5110$$

und man berechnet leicht, wie ich es oben beim Natrium besprochen habe, folgende Werthe für verschiedene der wichtigsten Reactionen des Kaliums:

Festes Hydrat	(K, O, H)	$= 104000^c$	Hydrat.
Wässrige Lösungen	(K, O, H, Aq)	$= 116460$	Hydrat.
	(K, S, H, Aq)	$= 65100$	Sulphhydrat.
	(K^2, O, Aq)	$= 164560$	Oxyd.
	(K^2, O, SO^3Aq)	$= 195850$	Sulphat.
	(K, O^3, Cl, Aq)	$= 85800$	Chlorat.
	(K, Cl, Aq)	$= 101170$	Chlorid.
	(K, Br, Aq)	$= 90230$	Bromid.
	(K, J, Aq)	$= 75020$	Jodid.

Digitized by Google

Krystallisirte Salze	(K, O^3, Cl)	= 95840°	Chlorat.
	(K, Cl)	= 105610	Chlorid.
	(K, Br)	= 95310	Bromid.
	(K, J)	= 80130	Jodid.

d. Ammoniak (Ammonium).

7. Obgleich die Existenz eines Radikals NH_4, das Ammonium, in den Ammoniaksalzen sehr zweifelhaft ist, werde ich doch, um eine Vergleichung der Bildungswärme der Ammoniaksalze mit denen der Alkalisalze anstellen zu können, die entsprechenden Zahlenwerthe hier mittheilen. Indem ich bezüglich der von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche auf meine Abhandlung in Pogg. Ann. 148, 368 verweise, werde ich mich auf die Angabe der Zahlenwerthe beschränken. Von den Resultaten anderer Forscher benutze ich nur die Lösungswärme des sogenannten Ammoniumsulphhydrats

$$(NH_5S, Aq) = -3250^c \text{ Berthelot.}$$

Da die Bildungswärme des Ammoniums nicht bekannt ist, sondern nur die des Ammoniaks, figurirt in der Formel (N, H^4) anstatt NH_4, z. B.

$$(N, H^4, Cl) = 90620^c.$$

Der Werth 90620° ist demnach die Wärmetönung bei der Bildung des Salmiaks aus Stickstoff, Wasserstoff und Chlor; diejenige, welche der Bildung des Salmiaks aus Ammonium und Chlor entspräche, würde um die Grösse (N, H^4) geringer sein. Die Werthe der verschiedenen Reactionen sind die folgenden:

Gas	(N, H^3)	= 26710°	Ammoniakgas.
Wässrige Lösungen	(N, H^3, Aq)	= 35150	Ammoniakwasser.
	(N, H^4, O, H, Aq)	= 103510	Hydrat.
	(N, H^4, S, H, Aq)	= 50600	Sulphhydrat.
	(N, H^4, Cl, Aq)	= 86740	Chlorid.
	(N, H^4, Br, Aq)	= 75800	Bromid.
	(N, H^4, J, Aq)	= 60580	Jodid.
Krystallisirte Salze	(N, H^4, S, H)	= 53850	Sulphhydrat.
	(N, H^4, Cl)	= 90620	Chlorid.
	(N, H^4, Br)	= 80180	Bromid.
	(N, H^4, J)	= 64130	Jodid.

Digitized by Google

e. Vergleichung der Resultate.

8. Eine Vergleichung der für die drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium erhaltenen Resultate zeigt, dass diese drei Metalle in entsprechenden Reactionen fast dieselbe Wärmetönung liefern. Die Bildungswärme der Hydrate in wässriger Lösung ist nach den oben mitgetheilten Untersuchungen

R	(R, O, H, Aq)
Lithium	117440°
Kalium	116460
Natrium	111810,

und diejenige der Hydrate im festen Zustande

R	(R, O, H)
Kalium	104000°
Natrium	102030.

Die grösste Abweichung haben wir zwischen Kali- und Natronhydrat in wässriger Lösung, wo sie 4 Procent beträgt; für die festen Hydrate ist der Unterschied nur 2 Procent; das Natrium zeigt demnach eine etwas geringere Affinität als das Kalium.

Da nun die Hydrate dieser drei Metalle eben so wie alle von mir untersuchten in Wasser löslichen Hydrate der Metalle, Thallium, Baryum, Strontium und Calcium, dieselbe Neutralisationswärme zeigen, so bedarf es keiner ferneren Erklärung der Phänomene, dass diese 3 Metalle in allen entsprechenden Reactionen annähernd dieselben Wärmetönungen zeigen. Es ist die Wärmetönung bei der Neutralisation in wässriger Lösung für ein Molekül Chlorwasserstoffsäure mit

1 Mol.	Lithiumhydrat	13850°
„ „	Natriumhydrat	13745
„ „	Kaliumhydrat	13750

und eben so übereinstimmend ist die Wärmetönung bei der Neutralisation von 1 Mol. Schwefelsäure mit

Digitized by Google

2 Mol.	Lithiumhydrat	31290^c
„ „	Natriumhydrat	31380
„ „	Kaliumhydrat	31290;

die Zahlen sind fast identisch.

Dass das Natrium eine etwas geringere Oxydationswärme als die beiden übrigen Metalle besitzt, darf wohl nach den angestellten Versuchen als erwiesen zu betrachten sein; auch stimmt dieses mit den von Hr. Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] **37**, 443 u. 486) gewonnenen Resultaten für die Bildungswärme der Hydrate des Kaliums und Natriums in wässriger Lösung, 110700 und 107970^c; diese Zahlen sind zwar um etwa 4 Procent zu klein, zeigen aber doch eine ähnliche Differenz zwischen Kalium und Natrium. Eine Abweichung von 4 Procent ist nur gering gegen die um 10—12 Procent betragenden Abweichungen, welche ich in der Neutralisationswärme derselben Hydrate, so wie sie von F. und S. bestimmt sind, nachgewiesen habe. Genauer ist die Bestimmung von Hr. Andrews (Pogg. Ann. **75**, 244) die Bildung von Chlorkalium betreffend; durch direkte Verbrennung von Kalium in Chlor fand dieser Forscher 104060^c, während ich oben 105610^c gefunden habe.

9. Wird gasförmiger Chlorwasserstoff von Natrium zersetzt, indem sich Chlornatrium und Wasserstoff bildet, dann ist die Wärmetönung

$$(Na, Cl) - (H, Cl) = 97690^c - 22000^c = 75690^c.$$

Fast eine gleich grosse Wärmetönung wird eintreten, wenn Brom- oder Jodwasserstoff durch Natrium zersetzt wird. Ebenfalls ist die Wärmetönung fast gleich gross, man mag Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffgas durch Kalium zersetzen. In der That ist die Wärmetönung durch Zersetzung

v. Chlorwasserstoff	durch	Natrium	75690^c,	d.	Kalium	83610^c
„ Bromwasserstoff	„	„	77290	„	„	86870
„ Jodwasserstoff	„	„	75120	„	„	86170.

Die Ursache dieser Uebereinstimmung ist einzig die,

Digitized by Google

dass die Neutralisationswärme der drei Säuren in wässriger Lösung gleich gross ist. Die Differenzen werden dadurch verursacht, dass die gasförmigen Säuren eine etwas verschiedene Absorptionswärme besitzen, bezugsweise 17320, 19940 und 19210°, und dass die Haloidmetalle eine verschiedene Lösungswärme besitzen, bezugsweise für die Natriumverbindungen — 1180, — 150 und + 1220° und für die Kaliumverbindungen — 4440, — 5080 und — 5110°. Da diese Ursachen beseitigt sind, wenn die Metalle auf die in Wasser gelösten, anstatt auf die gasförmigen Säuren wirken, wird demnach die Wärmetönung beim Lösen des Metalls in wässriger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gleich gross, für Natrium 57200° und für Kalium 61850°. Dagegen würde die Lösung der Metalle in Säuren, die eine abweichende Neutralisationswärme besitzen, wie Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffwasser eine andere Wärmetönung zeigen (vergl. Pogg. Ann. 88, 359).

10. Vergleichen wir demnächst die oben für die Ammoniakverbindungen angegebenen Zahlen mit denjenigen der Alkalimetalle, dann ist es auffallend, wie stark sie sich einander nähern. Es ist z. B.

(Na, O, H, Aq) = 111810°	(N, H^4, O, H, Aq) = 103510°
(Na, Cl) = 97690	(N, H^4, Cl) = 90620
(Na, J) = 69080	(N, H^4, J) = 64130 u. s. w.

Die für Natrium geltenden Zahlen sind nur etwa 8 Procent grösser als die, welche den Ammoniakverbindungen entsprechen. Wenn z. B. Chlor sich mit Natrium zu Chlornatrium verbindet, ist die Wärmetönung nur um 8 Procent grösser, als wenn dieselbe Chlormenge sich mit Stickstoff und Wasserstoff zu Salmiak verbindet, und doch sind diese beiden Verbindungen bezüglich ihrer Stabilität höchst verschieden. Die grosse Wärmeentwickelung bei der Bildung des Salmiaks ist um so mehr auffallend, als sowohl Chlorwasserstoff und Ammoniakgas eine verhältnissmässig geringe Wärmeentwickelung bei ihrer Bildung zeigen, jenes 22000°, dieses 26710°; ein sehr bedeutender Antheil der Bildungswärme des Salmiaks entspringt aber

Digitized by Google

aus der Vereinigung des Ammoniakgases mit dem Chlorwasserstoff, nämlich 41910°. Wenn der Salmiak sich durch Dissociation in diese Bestandtheile trennen soll, muss jedem Moleküle diese bedeutende Wärmemenge hinzugeführt werden, eine Wärmemenge, die das Doppelte derjenigen ist, welche die Bildung eines Moleküls Chlorwasserstoff begleitet.

Aus den oben (9) entwickelten Gründen muss die Wärmetönung annähernd gleich gross sein, es mag sich Ammoniakgas mit gasförmiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbinden, und in der That ist

$$(NH^3, HCl) = 41910^c$$
$$(NH^3, HBr) = 45030$$
$$(NH^3, HJ) = 43460.$$

Die grosse Wärmemenge, welche die Bildung von Ammoniaksalzen aus den Elementen begleitet, scheint darauf hinzudeuten, dass eine solche direkte Bildung aus den Elementen unter geeigneten Umständen auch möglich sein möchte.

Wollte man aus obiger Uebereinstimmung der Zahlenwerthe, die dem Ammoniak und den Alkalimetallen entsprechen, eine Existenz des Radikals NH_4 in den Ammoniakverbindungen annehmen, dann würde man für die Bildung des Radikals NH_4 wahrscheinlich eine Wärmeabsorption von etwa 6000° annehmen müssen, und dadurch würde sich die Unbeständigkeit desselben erklären, indem es sich alsdann unter bedeutender Wärmeentwickelung in Ammoniak und Wasserstoff umsetzen könnte.

B. Magnesium und Aluminium.

11. Die Bestimmung der Oxydationswärme dieser Metalle kann entweder direkt durch Verbrennung der Metalle in Sauerstoff oder indirekt durch Auflösen derselben in Säuren geschehen. Die erste Methode giebt keine genauen Resultate, weil es schwierig ist, die Quantität des gebildeten Oxyds genau zu bestimmen, denn dieses umschliesst gewöhnlich etwas Metall, welches sich

Digitized by Google

der Oxydation entzogen hat. Dagegen zersetzt das Wasser sich leicht durch die Einwirkung dieser Metalle, wenn eine Wasserstoffsäure zugegen ist, indem das gebildete Oxyd sich dann in der Säure löst. Soll die Reaction etwas schnell stattfinden, was für thermochemische Versuche sehr wünschenswerth ist, so darf die Säure nicht zu schwach sein, und die Metalle müssen alsdann entweder als Drath oder als Blech benutzt werden. Beim Magnesium ist die Reaction dann so energisch, dass das Metall sich wegen der starken Entwickelung von Wasserstoff auf die Oberfläche des gesäuerten Wassers legt, wodurch ein Wärmeverlust entstehen kann. Zur Bestimmung der Lösungswärme des Magnesiums wurde deshalb ein abgewogenes Quantum reinen Magnesiumdrathes in ein Drathnetz gelegt, wodurch das nöthige Gewicht hervorgebracht wird, um das Metall unter der Oberfläche des Wassers während der Reaction zu halten. Beim Aluminium, welches als Blech verwendet werden muss, wurde der Versuch in etwas anderer Art angestellt. In der einen Gruppe von Versuchen wurde das Metall vor der Reaction gewogen, alsdann in die Säure des Calorimeters gebracht, und nachdem die Temperatur um einige Grade gestiegen war, wieder durch den umgebundenen Platindrath herausgezogen, in wasserfreiem Alkohol abgespült, alsdann getrocknet und gewogen. Da das Herausholen der Aluminiumplatte aus dem Calorimeter und Untertauchen in Alkohol kaum mehr als eine Secunde verlangt, während die Reaction im Calorimeter ein paar Minuten fortgesetzt wird, kann kein merklicher Fehler dadurch eintreten. In einer anderen Versuchsgruppe mit Aluminium wurde eine abgewogene Menge Aluminium vollständig in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zwar in einem besonderen Behälter des Calorimeters; dieses war für diese Versuche mit Wasser (2350 Grm.) gefüllt, in welches eine Platinahohlkugel von $^1/_2$ Liter Inhalt niedergetaucht war; in dieser Kugel, welche 60 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Stärke $HCl + 10H_2O$ enthielt, wurde nach Beobachtung der Temperatur ein gewogenes Quantum Aluminium hineingebracht und vollständig gelöst;

Digitized by Google

der sich entwickelnde Wasserstoff wurde durch's Wasser des Calorimeters geführt. Das Aluminium löst sich alsdann schnell in der starken Säure und theilt durch die Platinwand seine Wärme dem Wasser des Calorimeters mit. Die Resultate beider Methoden stimmen auf weniger als $^1/_3$ Procent mit einander überein, woraus hervorgeht, dass die geringe Menge von Eisen und Silicium, welches dem Aluminium nicht entzogen werden kann, keinen merklichen Einfluss auf's Resultat ausübt. Ich gehe jetzt zu den Einzelnheiten der Versuche über.

f. Magnesium.

12. Die zum Auflösen von Magnesium benutzte Chlorwasserstoffsäure hatte die Concentration $HCl + 50H_2O$; die specifische Wärme derselben ist nach meinen Versuchen (Pogg. Ann. 142, 367) 0,932. In den 3 ersten Versuchen wurde ein geschlossenes Calorimeter, nämlich ein mit 1310 Grm. Säure angefüllter Platinakolben benutzt. Die Säure entspricht $1310 \times 0{,}932 = 1221$ Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters ist 14 Grm., und die ganze zu erwärmende Masse ist demnach 1235 Grm. Wasser gleich; diese Grösse ist in der folgenden Tafel mit v bezeichnet. In den drei letzten Versuchen wurde ein offenes Calorimeter benutzt; es enthielt gerade ein Aequivalent oder 936,5 Grm. Säure, dessen Wasserwerth demnach $936{,}5 \times 0{,}932 = 873$ Grm. beträgt; das Calorimeter entspricht 8 Grm. Wasser, und v wird demnach hier 881 Grm. Die Berechnung der Wärme für ein Atom oder 24 Grm. Magnium wird

$$R = (t_b - t_a)\, v \,.\, \frac{24}{a},$$

indem a das Gewicht des gelösten Magniums bezeichnet. Die Beobachtungen sind folgende:

Digitized by Google

(Mg, H^2Cl^2Aq)

No.	v	a	T	t_a	t_b	R
657	1235 Grm.	0,8353 Grm.	19°,5	18°,420	21°,485	108760°
658	do.	0,7983 „	20,4	18,990	21,920	108790
659	do.	0,7538 „	20,5	18,770	21,535	108720
660	881 Grm.	0,597 „	17,3	16,165	19,220	108200
661	do.	0,585 „	17,6	16,280	19,280	108430
662	do.	0,610 „	18,0	15,920	19,035	107940

Das Mittel der ersten 3 Versuche beträgt 108757°, dasjenige der drei letzten 108190°; der Unterschied von 567° oder $^1/_2$ Procent rührt sehr wahrscheinlich von der verschiedenen Versuchstemperatur her. Als Mittel aller Versuche haben wir demnach 108480°. Wegen der mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdämpfe ist eben so wie oben eine kleine Correction nöthig, sie beträgt für 1 Mol. Wasserstoff 228°, und es ist demnach

$$(Mg, H^2Cl^2\dot{H}_2^{100}) = 108710°.$$

Die Reaction lässt sich in folgender Art zergliedern:

$$108710° = (Mg, O, H^2O) + (\overline{Mg}, H^2Cl^2\dot{H}_2^{100}) - (H^2, O).$$

Der Doppelstrich über Mg bezeichnet wie gewöhnlich 2 Partikel Hydroxyl, $\overline{Mg}$ ist demnach gleich MgO_2H_2. Das letzte Glied der rechten Seite der Formel ist bekannt, es ist 68360°; das mittlere Glied ist die Neutralisationswärme des Magnesiahydrats mit der fraglichen Säure. Nun ist nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. **143**, 529)

$$(\overline{Mg}, H^2Cl^2\dot{H}_2^{400}) = 27690°$$
$$(H^2Cl^2\dot{H}_2^{100}, 300\dot{H}_2) = 420$$

und es wird demnach

$$(\overline{Mg}, H^2Cl^2\dot{H}_2^{100}) = 28110°.$$

Werden nun diese Werthe in die obige Gleichung eingeführt, so resultirt

$$(Mg, O, H^2O) = 148960°$$
$$(Mg, O^2, H^2) = 217320,$$

Digitized by Google

d. h. die Bildungswärme des Magnesiumhydrats ist demnach, wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasser sich bildet, 148960°, dagegen 217320°, wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff gebildet wird, nämlich um 68360° oder der Bildungswärme des Wassers grösser.

Aus diesen Werthen berechnet man nun ganz in derselben Weise, wie ich es oben für die anderen Metalle gezeigt habe, die Wärmetönung verschiedener Reactionen, in welche Magnesium eingeht, z. B.

$$(Mg, Cl,^2 Aq) = 186930^c$$
$$(Mg, O, SO^3 Aq) = 180180;$$

in dem ersten Falle bildet sich eine Lösung von Magnesiumchlorid aus Metall, Chlor und Wasser; in dem zweiten Falle eine Lösung von Magnesiumsulphat aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure. Wie ich es oben für Kalium, Natrium und Lithium nachgewiesen habe, ist auch für Magnesium die Wärmetönung dieser zwei Processe für gleiche Aequivalente Metall nur wenig verschieden.

13. Das wasserfreie Magnesiumchlorid löst sich unter bedeutender Wärmeentwickelung in Wasser; um die Grösse derselben zu bestimmen, wurden folgende Versuche angestellt. Magnesiumchlorid wurde durch Glühen von Ammonium-Magnesiumchlorid dargestellt, und das Produkt nochmals gepulvert mit Salmiak erhitzt. Die erstarrte Masse war grossblättrig krystallinisch und löste sich fast vollständig in Wasser; sie enthielt doch noch 3,4 Procent Magnesia; in dem in der Tafel angegebenen Gewicht a des gelösten Chlormagnesiums ist das Gewicht der Magnesia abgezogen. Das gepulverte Chlormagnesium wurde in einem Platinatiegel abgewogen und mit dem Tiegel in das Wasser des Calorimeters gesteckt; die Lösung geschieht schnell und die Resultate sind sehr übereinstimmend. Die Wassermenge des Calorimeters war 800 Grm., der Wasserwerth desselben war 8 Grm. und die Berechnung ist demnach

$$R = (t_b - t_a) . 808 . \frac{95}{a},$$

indem das Molekülgewicht des Magnesiumchlorids 95 ist.

Digitized by Google

($MgCl^2$, Aq)

No.	a	T	t_a	t_b	R
663	4,831 Grm.	17°,5	15°,725	17°,985	35908^c
664	5,191 „	17,5	15,112	17,545	35894
665	5,809 „	17,5	15,225	17,945	35942

Das Mittel dieser 3 Bestimmungen ist 35920^c, d. h. ein Molekül wasserfreies Magnesiumchlorid löst sich in Wasser unter Entwickelung von 35920^c.

Wird dieser Werth von der oben gefundenen Wärmetönung für die Bildung vom Magnesiumchlorid in wässriger Lösung abgezogen, d. h. von 186930^c, dann resultirt die Bildungswärme des wasserfreien Chlormagnesiums:

$$(Mg, Cl^2) = 151010^c.$$

14. Für die Bildung von Magnesiumverbindungen gelten demnach folgende Werthe:

Feste Körper	(Mg, O, H^2O)	= 148960^c	Oxydhydrat.
	(Mg, O^2, H^2)	= 217320	Hydrat.
	(Mg, Cl^2)	= 151010	Chlorid.
Lösungen	$(MgCl^2, Aq)$	= 35920	Lösungswärme.
	(Mg, Cl^2, Aq)	= 186930	Chlorid.
	(Mg, O, SO^3Aq)	= 180180	Sulphat.

Die Wärmetönungen bei der Bildung der Magnesiumverbindungen ist demnach nicht sehr verschieden von derjenigen, welche die Alkalimetalle für die gleiche Quantität Sauerstoff oder Chlor zeigen. Ich werde unten die Zahlen etwas näher vergleichen.

g. Aluminium.

15. Die Versuche mit Aluminium wurden, wie schon oben mitgetheilt, nach zwei Methoden angestellt. In den beiden ersten Versuchen wurde der Platinakolben mit 1500 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Stärke $HCl + 50H_2O$ gefüllt; die nämliche Säure wie in den Versuchen mit Magnesium; ihre specifische Wärme ist 0,932, und die 1500 Grm. Säure entsprechen demnach 1398 Grm. Wasser; die übrigen

Digitized by Google

Theile des Calorimeters entsprechen 23 Grm. Wasser, und der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters betrug demnach 1421 Grm. Das Gewicht des gelösten Aluminiums ist in den Tafeln mit a bezeichnet. Die Wärmetönung für 2 Atome oder 54,8 Grm. Aluminium ist demnach:

$$R = 1421 (t_b - t_a) \frac{54,8}{a}.$$

In den beiden letzten Versuchen hatte das Calorimeter eine andere Einrichtung, wie ich es schon oben besprochen habe. Das Calorimeter fasste 2350 Grm. Wasser; in diesem befand sich eine $^1/_2$ Liter grosse Platinahohlkugel, die 60 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 10H_2O$ enthielt. Die specifische Wärme dieser Säure ist 0,749, und die Säure entspricht demnach 44,94 Grm. Wasser; die Metalltheile des ganzen Calorimeters hatten einen Wasserwerth von 52 Grm., und das gefüllte Calorimeter entsprach demnach 2447 Grm. Wasser. Das Aluminium wurde nach beobachteter Temperatur in die Säure der Hohlkugel gebracht, ihr Gewicht ist in der Tafel mit a bezeichnet, und in diesen Versuchen wird das ganze Gewicht des Metalles gelöst, während in den beiden ersten Versuchen das Gewicht des gelösten Metalls als Differenz zwischen dem Gewichte vor und nach den Versuchen der dort benutzten Platten resultirt. Für die zweite Gruppe ist die Formel der Berechnung demnach:

$$R = 2447 (t_b - t_a) \frac{54,8}{a}.$$

Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tafel enthalten:

$(Al^2, 6HClAq)$

No.	a	T	t_a	t_b	R	Mittel.
666	0,940 Grm.	17°,0	16°,600	19°,480	238600	239900°
667	0,970 „	17,5	16,120	19,125	241200	
668	2,000 „	18,0	16,565	20,235	246060	246170
669	1,952 „	18,5	16,200	19,785	246280	

Digitized by Google

In den Versuchen No. 666—667 hat die Säure die Concentration $HCl + 50H_2O$; da nun nach meinen Versuchen diese Säure bei der Verdünnung mit $150H_2O$, wodurch sie die Zusammensetzung $HCl + 200H_2O$ enthält, 210° entwickelt, die zur Lösung der zwei Atome Aluminium nöthigen 6 Mol. Säure demnach 1260°, muss diese Grösse von 239900° abgezogen werden, um die Wärmetönung beim Auflösen von Aluminium in der sehr verdünnten Säure, die wir mit HClAq bezeichnen, zu finden; es wird demnach

$$(Al^2, 6HClAq) = 238640^c.$$

In den Versuchen No. 668—669 hatte die Säure die Concentration $HCl + 10H_2O$. Diese Säure giebt mit $190H_2O$ eine Wärmeentwickelung von 1150°. Von der Zahl 246170° muss demnach $6 . 1150 = 6900^c$ abgezogen werden, und es wird dann

$$(Al^2, 6HClAq) = 239270^c.$$

Es stimmen demnach die nach den beiden Methoden erreichten Werthe sehr gut überein. Das Mittel ist 238960°. Zu diesem Werthe ist nun, um die absolute Wärmeentwickelung zu finden, diejenige Wärmemenge hinzuzufügen, welche die 3 Mol. Wasserstoff in dem gelösten Wasserdampf fortgeführt haben und die $3 . 228 = 684^c$ beträgt, vergl. oben § 2. Als Endresultat erhalten wir dann

$$(Al^2, 6HClAq) = 239640^c.$$

Die Reaction lässt sich nun folgendermaassen zergliedern, je nach den Reactionen, deren Wärmetönung man berechnen will. Erstens ist

$$(Al^2, 6HClAq) = (Al^2, Cl^6, Aq) - 6(H, Cl, Aq)$$

und zweitens

$$(Al^2, 6HClAq) = (Al^2, O^3, 3H_2O)^1) + (Al^2O^6H^6, 6HClAq) - 3(H^2, O).$$

---

1) Die Zusammensetzung der auf nassem Wege aus der chlorwasserstoffsauren Lösung niedergeschlagenen Thonerde ist als $Al_2O_3 + 3H_2O$ angenommen; die resultirenden Zahlen sind jedoch ganz unabhängig von dieser Voraussetzung.

Digitized by Google

Da nun

$$6(H, Cl, Aq) = 6 \cdot 39320^c = 235920^c$$
$$(Al^2O^6H^3, 6HClAq) = \quad 55920 \quad \text{(Pogg. Ann. 143, 530)}$$
$$3(H^2, O) = 3 \cdot 68360 = 205080^c,$$

erhalten wir folgende Werthe:

$$(Al^2, Cl^6, Aq) = 475560^c$$
$$(Al^2, O^3, 3H_2O) = 388800.$$

Die erste Zahl bezeichnet die Wärmeentwickelung, welche resultirt, wenn zwei Atome Aluminium durch Chlor und Wasser gelöst werden; die zweite Zahl ist dagegen die Wärmetönung bei der Bildung von Thonerdehydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser.

Wenn man den Werth (Al, O^3, H^3), d. h. die Wärmetönung bei der Bildung von Alumiumhydrat aus 1 Atom Metall, 3 Atomen Sauerstoff und 3 Atomen Wasserstoff berechnen will, hat man nur zur Zahl 388800^c die Bildungswärme von 3 Mol. Wasser zu addiren und mit 2 zu dividiren, man erhält dann

$$(Al, O^3, H^3) = 296940^c.$$

Ich werde die hier gewonnenen Werthe unten näher besprechen.

16. Die Wärmetönung bei der Zersetzung von wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Wasser ist bekanntlich sehr bedeutend; sobald die Grösse derselben bestimmt ist, lässt sich die Bildungswärme des wasserfreien Aluminiumchlorids berechnen. Es wurde deshalb sublimirtes Aluminiumchlorid in Wasser gelöst; die Wassermenge war in jedem Versuche 800 Grm., der Wasserwerth des Calorimeters 7 Grm. Das Aluminiumchlorid, dessen Gewicht in der folgenden Tafel durch a bezeichnet ist, wurde in einem Platinatiegel abgewogen und in's Wasser getaucht. Da das Molekulargewicht des Al_2Cl_6 267,8 beträgt, wird die Formel für die Berechnung

$$R = 807 (t_b - t_a) \frac{267,8}{a}.$$

Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

Digitized by Google

(Al^2Cl^6, Aq)

No.	a	T	t_a	t_b	R
670	4,730 Grm.	19°,0	17°,670	21°,020	153060°
671	4,040 „	19,0	17,645	20,510	153250
672	4,455 „	19,0	17,775	20,965	154750

Das Mittel dieser 3 Versuche ist

$$(Al^2Cl^6, Aq) = 153690^c.$$

Die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung von Chloraluminium durch Wasser ist demnach sehr bedeutend, sie beträgt pro Mol. 153690° oder pro 1 Grm. 574°. Da nun

$$(Al^2, Cl^6) + (Al^2Cl^6, Aq) = (Al^2, Cl^6, Aq),$$

erhalten wir als Bildungswärme des Aluminiumchlorid in festem, krystallisirtem Zustande

$$(Al^2, Cl^6) = 321870^c,$$

und die Wärmetönung bei der Verbindung von Aluminium und Chlor ist demnach etwa doppelt so gross wie die Wärmetönung bei der Lösung des gebildeten Chlorids durch Wasser.

Für das Aluminium gelten nach obigen Bestimmungen folgende Werthe:

$$(Al^2, O^3, 3H_2) = 388800^c$$
$$(Al, O^3, H^3) = 296940$$
$$(Al^2, Cl^6) = 321870$$
$$(Al^2Cl^6, Aq) = 153690$$
$$(Al^2, Cl^6, Aq) = 475560$$
$$(Al^2, O^3, 3SO^3Aq) = 451770.$$

h. Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

17. Schliesslich werde ich die wichtigsten der erreichten Zahlenwerthe zusammenstellen und sie mit einander vergleichen; doch werde ich mich hier auf die festen Körper beschränken, indem ich übrigens auf die bei jedem Metall zusammengestellten Specialresultate verweise.

Digitized by Google

α. Die Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien Chlorverbindungen und bei der Lösung derselben in Wasser.

$(K, Cl) = 105610^c$	$(KCl, Aq) = -4440^c$
$(Na, Cl) = 97690$	$(NaCl, Aq) = -1180$
$(Li, Cl) = 93810$	$(LiCl, Aq) = +8440$
$(Mg, Cl^2) = 151010$	$(MgCl^2, Aq) = 35920$
$(Al^2, Cl^6) = 321870$	$(Al^2Cl^6, Aq) = 153690$

β. Die Wärmetönung bei der Bildung von wasserfreien Brom- und Jodverbindungen und des chlorsauren Kalis.

$(K, Br) = 95310^c$	$(K, J) = 80130^c$
$(Na, Br) = 85730$	$(Na, J) = 69080$

$(K, Cl, O^3) = 95840^c.$

γ. Die Wärmetönung bei der Bildung der Hydrate.

$(K, O, H) = 104000^c$	$(K^2, O, \dot{H}_2) = 139640^c$
$(Na, O, H) = 102030$	$(Na^2, O, \dot{H}_2) = 135700$
$(Mg, O^2, H^2) = 217320$	$(Mg, O, \dot{H}_2) = 148960$
$(Al, O^3, H^3) = 296940$	$(Al^2, O^3, 3\dot{H}_2) = 388800$

Für das Lithium sind die Werthe der letzten Reaction nur für wässrige Lösungen bestimmt.

18. Da die Chlorverbindungen dieser fünf Metalle verschiedenen Formeln entsprechen, ist es zweckmässig, die Wärmetönungen für dieselbe Chlormenge z. B. für 1 Atom zu berechnen. Es wird dann

$(K, Cl) = 105610^c$	$(KCl, Aq) = -4440^c$
$(Na, Cl) = 97690$	$(NaCl, Aq) = -1180$
$(Li, Cl) = 93810$	$(LiCl, Aq) = +8440$
$\frac{1}{2}(Mg, Cl^2) = 75505$	$\frac{1}{2}(MgCl^2, Aq) = +17960$
$\frac{1}{6}(Al^2, Cl^6) = 53645$	$\frac{1}{6}(Al^2Cl^6, Aq) = +25615$

und man erblickt gleich, dass die Wärmetönungen in der ersten Reaction vom Kalium zum Aluminium abnimmt, während sie in der zweiten Gruppe von Reactionen regelmässig beständig wächst. Wenn demnach dieselbe Quantität Chlor sich mit den verschiedenen Metallen

Digitized by Google

verbindet, ist die Wärmetönung am grössten für das Kalium, am kleinsten für das Aluminium. Zwischen den drei Alkalimetallen ist die Wärmetönung nicht sehr verschieden; dagegen sinkt sie bedeutend bei dem Magnesium und besonders beim Aluminium. Es erklärt sich demnach leicht, dass die Chlorverbindungen dieser letzten Metalle leicht von Natrium zu Metall reducirt werden, denn in diesen Reactionen ist die Chlormenge constant.

Werden äquivalente, d. h. ein gleiches Gewicht Chlor enthaltende Quantitäten der verschiedenen Chlorverbindungen in Wasser gelöst, ändert sich ebenfalls die Wärmetönung, aber im entgegengesetzten Sinne; alsdann ist sie am geringsten für Kalium, am grössten für Aluminium, anfangs negativ, später stark positiv. Während die Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen, tritt beim Lithium, Magnium und Aluminium eine wachsende Wärmeentwickelung hervor. Die Reaction zwischen dem Wasser und den Chlorverbindungen ist demnach beim Aluminium und Magnium von weit eindringenderer Art, als beim Natrium und Kalium. Es stimmt dieses völlig mit der Erfahrung überein, denn im ersten Falle geben die Lösungen beim Verdampfen nicht die Chlorverbindungen zurück; sie sind nicht mehr als solche in diesen Lösungen enthalten, und die Lösungen zeigen auch eine stark saure Reaction. Auch stimmt die beobachtete Wärmetönung gut mit dem Verhalten der wasserhaltigen Chlorverbindungen; denn während Aluminium und Magnium bei der Krystallisation ihrer Lösungen nur wasserhaltige Chlorverbindungen geben, entstehen diese beim Kalium und Natrium nur bei niederer Temperatur und zersetzen sich äusserst leicht; das Lithium steht auch in dieser Beziehung in der Mitte der fünf Metalle.

19. Die Oxydationswärme, oder genauer die Wärmetönung bei der Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und resp. Wasserstoff oder Wasser zeigt nicht so grosse Differenzen wie die Bildungswärme der Chlor-

Digitized by Google

verbindungen. Für 1 Atom Sauerstoff beträgt sie nach der Tafel γ:

$(K, O, H) = 104000^c$	$(K^2, O, \dot{H}_2) = 139640^c$
$(Na, O, H) = 102080$	$(Na^2, O, \dot{H}_2) = 135700$
$\frac{1}{2}(Mg, O^2, H^2) = 108660$	$(Mg, O, \dot{H}_2) = 148960$
$\frac{1}{3}(Al, O^3, H^3) = 98980$	$\frac{1}{3}(Al^2, O^3, 3\dot{H}_2 = 129600$

Hier zeigt demnach Magnesium die stärkste und Aluminium die geringste Wärmetönung, aber der Unterschied ist in den beiden Reihen nur 9 und 13 Procent. Eine Reduction der beiden letzten Oxyde durch Kalium oder Natrium ist demnach nicht wahrscheinlich, eben so wenig wie die Reduction derselben Oxyde durch Kohlenstoff. Denn der Kohlenstoff giebt, selbst wenn er zu Kohlensäure oxydirt wird, für jedes Atom Sauerstoff nur 48480° (Favre). Dagegen reducirt der Kohlenstoff in der Glühhitze die kohlensauren Salze der Alkalien; die Bildungswärme des wasserfreien Natriumcarbonats ist in runder Zahl

$$(Na^2, C, O^3) = 273000^c,$$

und eine Reduction desselben würde für jedes Sauerstoffatom einen Verbrauch von 91000° beanspruchen, was die Oxydationswärme des Kohlenstoffs unter bekannten Umständen weit überschreitet. Die Reduction ist möglicherweise als ein Dissociationsphänomen zu betrachten; denn durch die Flüchtigkeit der Produkte werden diese von dem sich zersetzenden Körper entfernt und die Rückwirkung verhindert. Die Mehrzahl der Dissociationsphänomene finden unter Wärmeabsorption statt, die Rückbildung dagegen unter Wärmeentbindung, was in der Erklärung dieser Erscheinungen oft unbeachtet worden ist, — und diese Phänomene sind demnach in ihrer Natur wesentlich von den normalen chemischen Reactionen verschieden. Die von Herrn Fr. Weber nachgewiesene sehr grosse Aenderung der Atomwärme des Kohlenstoffs macht es aber gleichzeitig sehr wahrscheinlich, dass die Affinitätsverhältnisse dieses Körpers in höherer Temperatur bis jetzt unbekannten Aenderungen unterworfen sind.

Digitized by Google

20. Das Verhalten der besprochenen Hydrate gegen Wasserstoffsäuren lässt sich aus obigen Zahlen ableiten. Denken wir uns gasförmigen Chlorwasserstoff bei etwas erhöhter Temperatur auf das Hydrat reagiren, so dass das sich möglicher Weise bildende Wasser als Dampf auftritt, dann ist die Wärmetönung beispielsweise beim Natrium

$$R = 2(Na, Cl) + (H^2, O) - (Na^2, O, \dot{H}_2) - 2(H, Cl),$$

indem hier für (H^2, O) die Bildungswärme für Wasserdampf oder 58000^c zu setzen ist. Es wird nach den oben mitgetheilten Zahlen

$$(Na^2O, \dot{H}_2, 2HCl) = + 79680^c$$
$$(MgO, \dot{H}_2, 2HCl) = + 16040$$
$$(Al^2O^3, \dot{H}_2^3, 6HCl) = - 24930,$$

d. h. während Natron- und Magnesiahydrat durch Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur in Chlormetalle übergeführt werden, ist dieses bei der Thonerde nicht der Fall, die Zersetzung würde von starker Wärmeabsorption begleitet sein. Beim Magnesium ist die Wirkung bekanntlich nicht vollständig. Dagegen geht die Bildung von Chloraluminium sehr leicht bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Kohlenstoff aus dem Oxyd; denn für diesen Process haben wir eine Wärmeentwickelung, nämlich:

$$(Cl^6, Al^2O^3, C^3) = (Al^2, Cl^6) + 3(C, O) - (Al^2, O^3).$$

Setzen wir die Bildungswärme eines Moleküls Kohlenoxydgases gleich 30150^c, und diejenige der Thonerde gleich derjenigen des Hydrats 388800^c, dann wird der Process von einer Wärmeentwickelung von 23320^c begleitet, und noch grösser für den Fall, dass sich Kohlensäure bildet. —

Bezüglich der Neutralisationswärme der Hydrate dieser fünf Metalle verweise ich auf meine Abhandlung X (Pogg. Ann. **143**, 354 u. 488), woraus hervorgeht, dass, während Magnesiahydrat und die wässrigen Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrat dieselbe Neutralisationswärme besitzen, diejenige der Thonerde bedeutend niedriger ist für gleiche Aequivalente Basis; durch dieses Verhalten und die verhältnissmässig geringere Bildungs-

Digitized by Google

wärme des Chlorids trennt sich das Aluminium stark von jenen Metallen, während es bezüglich der Bildungswärme des Oxyds sich denselben Metallen anschliesst.

XVII. Ueber das Quecksilber und seine Verbindungen.

1. Ueber das Quecksilber und seine Verbindungen sind bis jetzt fast gar keine thermochemische Untersuchungen angestellt worden, und die Affinitätsverhältnisse dieses Körpers, so wie sie aus den der Bildung seiner Verbindungen begleitenden Wärmetönungen hervorgehen, sind demnach bis jetzt eine terra incognita. Da das Quecksilber in seinen chemischen Eigenschaften sehr stark von den übrigen Metallen abweicht und fast ohne Analogien ist, liess sich nicht von dem Verhalten anderer Metalle in thermochemischer Beziehung auf dasjenige des Quecksilbers schliessen. Ich habe deshalb eine solche Untersuchung durchgeführt und hoffe dadurch einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Beurtheilung der Affinitätsverhältnisse des Quecksilbers geliefert zu haben.

Die starke Neigung des Quecksilbers mit den Haloiden Verbindungen einzugehen, in welcher Beziehung es sich dem Silber nähert, veranlasste mich, besondere Aufmerksamkeit auf die Verbindungen dieses Körpers mit Chlor, Brom und Jod zu richten, zumal da das Quecksilber mit diesen Körpern zwei den Oxyden entsprechende Reihen von Verbindungen bildet. Der Gang der Untersuchung ist in kurzen Zügen folgender:

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wurde einerseits mit schwefliger Säure, andererseits mit Natronlösung niedergeschlagen. Aus der Wärmetönung dieser Reactionen folgt die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls und diejenige des salpetersauren Salzes.

Digitized by Google

Dieselbe Lösung von Oxydulsalz wurde mit Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkalium niedergeschlagen; da die Bildungswärme des Oxydulsalzes aus der vorangehenden Bestimmung bekannt ist und ebenfalls nach meinen publicirten Untersuchungen diejenige der übrigen auftretenden Processe, folgt aus den beobachteten Wärmetönungen dieser drei Processe die Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs des Quecksilbers.

Es wurde einerseits festes Quecksilberchlorid in einer wässrigen Lösung von Chlorkalium gelöst, andererseits Quecksilberchlorür unter Mitwirkung von Chlor ebenfalls in Chlorkaliumlösung gelöst; aus den diese beiden Processe begleitenden Wärmetönungen folgt die Bildungswärme des Quecksilberchlorids, da diejenige des Quecksilberchlorürs schon oben bestimmt war.

Eine ähnliche Gruppe von Versuchen mit Quecksilberbromid und Bromkalium, Quecksilberbromür, Brom und Bromkalium giebt die Wärmetönung bei der Bildung von Quecksilberbromid.

Es wurde ferner einerseits Quecksilberchlorid in Bromkalium, andererseits Quecksilberbromid in Chlorkalium gelöst; aus den Wärmetönungen dieser beiden Processe folgt die Differenz der Bildungswärme zwischen dem Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid, wodurch eine Controlle für die oben gewonnenen Werthe erhalten wird.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Jodids wurde die Chloridlösung, nachdem die Lösungswärme desselben bestimmt war, mit Jodkalium zersetzt.

Schliesslich wurden die drei Lösungen, deren Bildungswärme alsdann bekannt war, nämlich Quecksilberchlorid-Chlorkalium, Quecksilberbromid-Bromkalium und Quecksilberchlorid mit Natronlösung zersetzt, wodurch drei Bestimmungen für die Bildungswärme des Quecksilberoxyds erreicht wurden. —

Nach diesen schematischen Angaben bezüglich des Plans der ganzen Untersuchung werde ich die einzelnen Versuche und ihre Resultate näher besprechen.

Digitized by Google

2. Reduction der Quecksilberoxydullösung durch schweflige Säure. Die Oxydullösung wurde aus krystallisirtem salpetersaurem Salz durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Behandlung der Lösung mit metallischem Quecksilber dargestellt; sie war völlig frei für Quecksilberoxyd, und die quantitative Untersuchung zeigte, dass die Zusammensetzung der Lösung die folgende war:

$$Hg_2N_2O_6 + 1{,}079\,NO_3H + Aq = 7999;$$

sie enthielt demnach 1,079 Mol. freie Säure und für jedes Molekül Salz 7407 Grm. Wasser. In jedem der folgenden 10 Versuche mit dieser Lösung wurde für jeden Versuch $^1/_{18}$ des genannten Gewichts oder 444,4 Grm. benutzt, welches $^1/_{18}$ Mol. Salz und 411,5 Grm. Wasser entspricht.

Die zur Reduction nöthige schweflige Säure wurde als wässrige Lösung benutzt, enthielt 1 Procent der Säure und in jedem Versuche wurden 404 Grm., welche demnach 400 Grm. Wasser entsprechen, benutzt. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der obere Behälter enthielt die Quecksilberlösung (auch in den später folgenden Versuchen mit dieser Lösung), der untere die schweflige Säure. Der Wasserwerth des Calorimeters betrug in allen Versuchen 8 Grm.

In den Tafeln bezeichnet wie gewöhnlich

T die Temperatur der Luft,
t_a und t_b diejenige der beiden Flüssigkeiten in dem oberen und dem unteren Behälter,
t_c die Temperatur der Flüssigkeit nach der Reaction,
R das Resultat pro Mol. $Hg_2N_2O_6$.

Die Berechnung der Versuche geschieht demnach nach der Formel

$$R = 18\,(411{,}5\,(t_c - t_a) + (400 + 8)\,(t_c - t_b)).$$

Auf die verschiedene Stellung der Nullpunkte der beiden Thermometer ist selbstverständlich in allen Angaben nöthige Rücksicht genommen. Die Versuche sind die folgenden:

Digitized by Google

Salpetersaures Quecksilberoxydul und schweflige Säure.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
673	18°,0	17°,750	17°,400	18°,640	15732°
674	18,0	17,665	17,225	18,500	15552

Das Mittel der beiden Bestimmungen ist 15640°. Der chemische Process ist der folgende:

$$R = (SO^2Aq, O) - (Hg^2, O, nNO^3HAq),$$

indem n, wie oben mitgetheilt, gleich 3,079 ist. Da ferner die Oxydationswärme der schwefligen Säure nach meinen publicirten Untersuchungen

$$(SO^2Aq, O) = 63630°$$

beträgt, so wird die Bildungswärme des Oxydulsalzes des Quecksilbers erhalten, wenn von dieser Zahl das oben gefundene Resultat 15640° abgezogen wird; es folgt alsdann

$$(Hg^2, O, nNO^3HAq) = 47990°,$$

d. h. wenn 2 Atome Quecksilber zu Oxydul oxydirt werden und das gebildete Oxydul in 3,079 Mol. Salpetersäure haltendem Wasser gelöst wird, beträgt die Wärmetönung 47990°.

3. Zersetzung der Oxydullösung durch Natronhydrat. Die Versuche wurden ganz wie die vorhergehenden ausgeführt; $^1/_{18}$ Mol. der oben besprochenen Quecksilberlösung wurde mit $^2/_9$ Mol. einer Natronlösung von der Stärke $NaOH + 100H_2O$ zersetzt, d. h. für jeden Versuch wurde 408,9 Grm. Natronlösung, welche 400 Grm. Wasser enthalten, benutzt. Die Formel für die Berechnung der Versuche wird die nämliche wie oben, indem die Quecksilberlösung stets im oberen Behälter des Calorimeters enthalten ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul und Natronhydrat.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
675	18°,0	17°,780	17°,980	20°,340	36324°
676	18,0	17,720	17,665	20,155	36342

Digitized by Google

Das Mittel der beiden Versuche ist 36333°. Der chemische Process ist der folgende:

$$R = n(NaOHAq, NO^3HAq) - (Hg^2O, nNO^3HAq),$$

indem n gleich 3,079 ist (siehe oben). Da nun nach meinen Versuchen

$$(NaOHAq, NO^3HAq) = 13780^c,$$

wird die Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds für Salpetersäure

$$(Hg^2O, nNO^3HAq) = 5790^c,$$

der Werth ist sehr gering, und es erklärt sich dadurch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Wasser in basische Salze zersetzt.

Wird dieser Werth von dem in Paragraph 2 erhaltenen Werthe abgezogen, dann resultirt die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls; dann ist

$$(Hg^2, O) + (Hg^2O, nNO^3HAq) = (Hg^2, O, nNO^3HAq),$$

woraus dann resultirt

$$(Hg^2, O) = 42200^c.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Quecksilberoxyduls aus Metall und Sauerstoff ist demnach ziemlich bedeutend, sie beträgt 42200°.

4. Zersetzung der Oxydullösung durch Chlor-, Brom- und Jodkalium. Die hierher gehörigen Versuche sind mit derselben Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und ganz in derselben Art wie die vorhergehenden Versuche angestellt. Auch in diesen Versuchen wurde $^1/_{18}$ Mol. der Oxydullösung und $^1/_9$ Mol. Chlor-, Brom- oder Jodkalium gelöst in 400 Grm. Wasser benutzt; die Concentration der Chlor-, Brom- und Jodkaliumlösung war demnach $KCl + 200H_2O$ u. s. w.

Die Berechnung der Versuche geschieht demnach ganz nach der obigen Formel (2). Die Versuche sind die folgenden:

Digitized by Google

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
		($Hg^2N^2O^6Aq$, K^2Cl^2Aq)			
677	18°,0	18°,150	18°,070	19°,760	24384[c]
678	18,0	18,100	17,900	19,645	24264
		($Hg^2N^2O^6Aq$, K^2Br^2Aq)			
679	18,2	18,045	18,360	20,370	31986
680	18,2	17,905	18,120	20,175	31892
		($Hg^2N^2O^6Aq$, K^2J^2Aq)			
681	18,4	18,160	18,380	21,145	42350
682	18,4	17,975	18,185	20,975	42668

In den Versuchen No. 681—682 mit Jodkalium ist die Quecksilberlösung im unteren Behälter, das Jodkalium im oberen, so dass diese in jene Lösung hinunterläuft, um einem zeitweiligen Ueberschuss von Jodkalium zu entgehen. Die Formel der Berechnung ist deshalb für diese beiden Versuche

$$R = 18\,(400\,(t_c - t_a) + (411{,}5 + 8)\,(t_c - t_b)).$$

Die Wärmetönung der Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jodkalium für jedes Molekül Quecksilberoxydulsalz ist demnach folgende:

für Chlorkalium	24320[c]
„ Bromkalium	31940
„ Jodkalium	42510.

Da die Bildungswärme des salpetersauren Quecksilberoxyduls nach (2) bekannt ist, kann man aus diesen Zahlen die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs, -bromürs und -jodürs berechnen.

5. Die Bildungswärme des Chlorürs, Bromürs und Jodürs des Quecksilbers. Bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Chlorkalium ist die Wärmetönung aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

Digitized by Google

$$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Cl^2Aq) = (Hg^2Cl^2) + (K^2, O, N^2O^5Aq) - (K^2, Cl^2, Aq) - (Hg^2, O, N^2O^5Aq).$$

Alle Glieder dieser Gleichung sind jetzt nach meinen Untersuchungen bekannt, ausgenommen (Hg^2, Cl^2), welches demnach berechnet werden kann.

Ganz analog wird die Berechnung der Bildungswärme des Bromürs und des Jodürs, und ich gebe unten in schematischer Form die Berechnung dieser drei Werthe, indem ich in den gemeinschaftlichen Formeln Cl, Br und J durch Q bezeichne.

	Cl	Br	J
$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Q^2Aq)$	24320°	31940°	42510°
(Hg^2, O, nNO^3HAq)	47990	47990	47990
(K^2, Q^2, Aq)	202340	180460	150040
	274650	260390	240540
(K^2, O, nNO^3HAq)	192100	192100	192100
(Hg^2, Q^2)	82550°	68290°	48440°

Die Wärmetönung der Bildung der Kalisalze ist aus meiner Abhandlung XVI (dies Journ. **11**, 241) entlehnt.

Die Bildungswärme der drei fraglichen Verbindungen ist demnach folgende:

$$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$$
$$(Hg^2, Br^2) = 68290$$
$$(Hg^2, J^2) = 48440.$$

Quecksilber verbindet sich demnach unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung mit Chlor, Brom und Jod; die Wärmetönung ist so gross, dass sie die Bildungswärme der gasförmigen Wasserstoffsäuren weit übersteigt; denn diese ist nur

$$(H^2, Cl^2) = 44000^c$$
$$(H^2, Br^2) = 16880$$
$$(H^2, J^2) = -12080.$$

Die Differenz dieser beiden Gruppen von Zahlen giebt die Wärmetönung bei der Zersetzung der gasförmigen

Digitized by Google

Wasserstoffsäuren durch metallisches Quecksilber; sie beträgt

für	Chlorwasserstoff	38550°
„	Bromwasserstoff	51410
„	Jodwasserstoff	60520.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Quecksilber geht bekanntlich sehr leicht; die Zersetzung des Bromwasserstoffs findet nach Berthelot statt bei höherer Temperatur; aber für den Chlorwasserstoff ist die Zersetzung durch Quecksilber meines Wissens nicht nachgewiesen; da eine solche Zersetzung von bedeutender Wärmeentwickelung, 38550°, begleitet sein würde, möchte sie doch wahrscheinlich bei etwas höherer Temperatur stattfinden.

Eine Zersetzung der in Wasser gelösten Wasserstoffsäuren durch Quecksilber unter Wasserstoffentwickelung würde ebenfalls von Wärmeentwickelung begleitet sein, und zwar bei der Anwendung von verdünnter

Chlorwasserstoffsäure	3910°
Bromwasserstoffsäure	11530
Jodwasserstoffsäure	22100;

bei grösserer Concentration würde die Wärmetönung noch grösser werden. Es ist eigenthümlich, dass diese Zersetzung wenigstens nicht bei der Brom- und Chlorwasserstoffsäure beobachtet wird, da sie doch bei Anwendung von anderen Metallen, die ähnliche Wärmetönungen geben, z. B. bei dem Blei sich leicht hervorrufen lässt.

6. Die Bildungswärme des Quecksilberchlorids. Zur Bestimmung dieser Grösse wurde Quecksilberchlorür in einer Chlorkaliumlösung durch gasförmiges Chlor in Quecksilberchlorid-Chlorkalium, d. h. $HgCl_2 + K_2Cl_2$ übergeführt. Für jeden Versuch wurde $^1/_8$ Mol. Chlorkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul niedergeschlagen, das Quecksilberchlorür ausgesüsst und mit 1200 Grm. Wasser, in welchem $^1/_4$ Mol. Chlorkalium gelöst war, zusammengerührt. Die Mischung entsprach demnach $^1/_{16}(Hg^2Cl^2 + K_4Cl_4)$. In einem grossen Platinakolben, dessen

Digitized by Google

calorimetrischer Werth 16 Grm. Wasser gleich ist, wurde dann die Emulsion mit trocknem, gasförmigem Chlor behandelt, bis nach einigen Minuten die Reaction beendet war. Die Wärmetönung für jedes Molekül Quecksilberchlorür, welches in 2 Mol. Chlorid überführt wurde, war dann

$$R = 16 . 1216 (t_b - t_a),$$

wenn t_a und t_b die Temperatur vor und nach der Reaction bezeichnen. Es wurde gefunden

$(Hg^2Cl^2, Cl^2, Cl^4K^4Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
683	18°,4	17°,430	19°,540	41056°
684	17,8	16,780	18,885	40960

Das Mittel der beiden Werthe ist 41010°; da nun

$$(Hg^2, Cl^2) + (Hg^2Cl^2, Cl^2, Cl^4K^4Aq) = 2(Hg, Cl^2, Cl^2K^2Aq),$$

resultirt nach dem oben gefundenen Werthe für (Hg^2, Cl^2)

$$(Hg, Cl^2, Cl^2K^2Aq) = {}^1/_2(82550° + 41010°) = 61780°.$$

Da ferner

$$(Hg, Cl^2) + (HgCl^2, Cl^2K^2Aq) = (Hg, Cl^2, Cl^2K^2Aq),$$

können wir aus obiger Zahl die Bildungswärme des Quecksilberchlorids bestimmen, sobald das mittlere Glied der Gleichung, d. h. die Wärmetönung bei der Lösung von Quecksilberchlorid in Chlorkalium bekannt ist. Es wurden deshalb folgende Versuche ausgeführt, in welchen die diesem Processe entsprechende Wärmetönung gemessen wurde. In jedem Versuche wurde ${}^1/_{12}$ Mol. $HgCl_2$ in ${}^1/_6(KCl + 150H_2O)$ gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Wassermenge ist demnach für jeden Versuch 450 Grm. und die Formel für die Berechnung wird deshalb

$$R = 12 . 455 (t_b - t_a).$$

Die Beobachtungen sind folgende:

Digitized by Google

$(HgCl^2, K^2Cl^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
685	17°,5	17°,355	17°,110	— 1338°
686	17,5	18,745	18,485	— 1420

Das Mittel der beiden Resultate ist — 1380°; wird dieser Werth von den oben bestimmten 61780° abgezogen, dann resultirt

$$(Hg, Cl^2) = 63160^c$$

als Bildungswärme des Quecksilberchlorids im festen Zustande.

7. Die Bildungswärme des Quecksilberbromids wurde ganz in derselben Weise bestimmt, auch die Quantitäten sind dieselben wie diejenigen, welche in den eben besprochenen Versuchen benutzt wurden. In jedem Versuche wurde $^1/_{16}$ Mol. Hg^2Br^2 mit 1200 Grm. Wasser und $^1/_4$ Mol. KBr ausgerührt, nach Beobachtung der Temperatur $^1/_8$ Mol. Brom, d. h. 20 Grm. hinzugesetzt und nach beendeter Reaction die Temperatur gemessen. Die Hälfte der hinzugesetzten Brommenge ist hinreichend, um das Bromür in Bromid überzuführen; ein Ueberschuss ist aber zweckmässig, weil dadurch die Reaction rasch verläuft. Der Ueberschuss von Brom löst sich in der Flüssigkeit und es ist deshalb eine Correction der direkten gemessenen Wärmetönung nothwendig. Die Formel für die Berechnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei den Versuchen mit den Chlorverbindungen. Die Beobachtungen sind folgende:

$(Hg^2Br^2, Br^2, Br^4K^4Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
687	18°,5	17°,585	19°,490	37063°
688	18,5	17,635	19,550	37258

Das Mittel der beiden Resultate ist 37160°; wird von dieser Grösse die Wärmetönung bei der Lösung des einen

Digitized by Google

Molekül Brom, welches im Ueberschuss zugegen war, d. h. + 1080^c abgezogen, dann resultirt

$$(Hg^2Br^2, Br^2, Br^4K^4Aq) = 36080^c,$$

und da wir oben die Bildungswärme des Quecksilberbromürs gleich 68290^c gefunden haben, wird

$$(Hg, Br^2, Br^2K^2Aq) = {}^1/_2(68290 + 36080) = 52185^c.$$

Um aus diesem Werth die Bildungswärme des Quecksilberbromids zu bestimmen, wurde eben so wie oben Bromid in Bromkalium gelöst und die Wärmetönung bestimmt. Die auf einander reagirenden Körper sind $^1/_{12}$ Mol. $HgBr_2$ und eine $^1/_6$ Mol. KBr und 450 Grm. Wasser enthaltende Lösung. Die Beobachtungen sind folgende:

No.	T	t_a	t_b	R
689	17°,0	17°,035	17°,335	1638^c

und es ist demnach

$$(HgBr^2, Br^2K^2Aq) = 1638^c.$$

Die Wärmetönung ist hier positiv, während sie bei der Reaction der entsprechenden Chlorverbindungen negativ war; ich komme unten auf die Bedeutung dieses Unterschiedes zurück. Wird nun 1638^c von 52185^c abgezogen, dann resultirt die Bildungswärme des Quecksilberbromids

$$(Hg, Br^2) = 50550^c,$$

wenn die starre Verbindung aus Metall und flüssigem Brom gebildet wird; denn man wird sich erinnern, dass die Reactionen stets, wenn nicht anders angedeutet wird, zwischen den Bestandtheilen in demjenigen Aggregationszustande gedacht werden, in welchem sie sich bei der Temperatur der Versuche, etwa 18—20°, befinden.

8. Reciproke Zersetzung der Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers und des Kaliums. Die hierher gehörigen Versuche wurden angestellt, um eine Controle für die Genauigkeit der für die Bildungs-

Digitized by Google

wärme des Chlorids und des Bromids des Quecksilbers erhaltenen Werthe zu erhalten.

Wird Quecksilberchlorid in Bromkalium gelöst, so findet eine Zersetzung statt, ob vollständig oder partiell, ist unbekannt. Bezeichnen wir die Wärmetönung bei der Bildung der resultirenden Körper aus den Elementen durch V, dann ist die Wärmetönung der Reaction von 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. in Wasser gelöstes Bromkalium durch folgende Formel zu bezeichnen:

$$R_1 = -(Hg, Cl^2) - 2(K, Br, Aq) + V.$$

Wird andererseits ein Mol. $HgBr_2$ in einer 2 Mol. KCl enthaltenden Lösung gelöst, dann bilden sich dieselben Verbindungen wie oben, d. h. die entstandene Flüssigkeit hat dieselbe Zusammensetzung; die Wärmetönung bei der Bildung der resultirenden Verbindungen aus ihren Elementen ist demnach dieselbe wie vorher, d. h. gleich V, und die Wärmetönung beim Auflösen von $HgBr_2$ in die 2 KCl enthaltende Lösung wird demnach:

$$R_2 = -(Hg, Br^2) - 2(K, Cl, Aq) + V.$$

Werden nun diese beiden Gleichungen subtrahirt, so wird das unbekannte Glied V eliminirt, und es resultirt

$$(Hg, Cl^2) - (Hg, Br^2) = 2(K, Cl, Aq) - 2(K, Br, Aq) + R_2 - R_1.$$

Man erhält demnach in dieser Art eine Bestimmung der Differenz der Bildungswärme des Chlorids und des Bromids des Quecksilbers, welche mit den oben gefundenen Zahlen verglichen werden kann.

Eine Lösung von der Zusammensetzung $HgCl_2 + 300H_2O$ wurde mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von $K_2Br_2 + 300H_2O$ vermischt, so dass in jedem Versuche $^1/_{12}$ Mol. $HgCl_2$ und $^1/_6$ Mol. KBr unter Mitwirkung von 900 Grm. Wasser auf einander reagirten. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 12(450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)).$$

Die Bezeichnungen sind stets dieselben.

Digitized by Google

$(HgCl^2Aq, Br^2K^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
690	18°,0	17°,080	17°,885	18°,225	8058°
691	18,0	17,680	18,910	19,040	8058

Bei der Vermischung der beiden Lösungen von Quecksilberchlorid und Bromkalium tritt demnach eine bedeutende Wärmeentwickelung hervor, obgleich die Flüssigkeit alle Bestandtheile in sich behält, denn es entsteht kein Niederschlag; es zeigt dieses, dass eine Zersetzung innerhalb der Flüssigkeit stattfindet.

Da in diesen Versuchen eine Lösung von Quecksilberchlorid benutzt wurde, musste die Lösungswärme dieses Körpers bestimmt werden; es wurde in jedem Versuche $^1/_{12}$ Mol. $HgCl_2$ in 450 Grm. Wasser gelöst, wodurch die oben benutzte Flüssigkeit entsteht; die Berechnung ist

$$R = 12 . 455 (t_b - t_a).$$

$(HgCl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
692	17°,8	18°,120	17°,530	— 3222°
693	17,8	18,540	17,920	— 3384

Die Lösungswärme des Quecksilberchlorids ist demnach

$$(HgCl^2, Aq) = -3300^c.$$

Wird diese Grösse zur obigen Zahl 8058° addirt, so resultirt der erste der gesuchten Werthe:

$$(HgCl^2, K^2Br^2Aq) = 4758^c = R_1.$$

Der zweite der gesuchten Werthe ist direkt bestimmt worden, indem $^1/_{12}$ Mol. $HgBr_2$ in eine 450 Grm. Wasser enthaltende Lösung von $^1/_6$ Mol. KCl gelöst wurde; es ist demnach ganz der umgekehrte Versuch:

Digitized by Google

$(HgBr^2, K^2Cl^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
694	18°,0	18°,020	17°,225	— 4340°

Es löst sich demnach das Quecksilberbromid in Chlorkaliumlösung unter Wärmeabsorption, — 4340°, dagegen das Quecksilberchlorid in Bromkaliumlösung mit Wärmeentwickelung + 4758° (vgl. S. 273).

Da nun die beiden Werthe R_1 und R_2 bekannt sind und nach meinen früheren Angaben auch diejenigen der Alkalisalze, so wird die Differenz der Bildungswärme des Chlorids und des Bromids des Quecksilbers nach der obigen Formel:

$$(Hg, Cl^2) - (Hg, Br^2) = 2.101170^c - 2.90230^c - 4340^c - 4758^c,$$

während sie nach den direkten Bestimmungen in Paragraph 6 und 7 als 63160° — 50550° resultirt; es ist demnach

$$(Hg, Cl^2) - (Hg, Br^2) = \begin{cases} 12610^c & \text{aus den absoluten Werthen,} \\ 12782 & \text{aus den reciproken Versuchen.} \end{cases}$$

Die Uebereinstimmung mag wohl dafür bürgen, dass die absoluten Bestimmungen sich nicht weit von der Wahrheit entfernen.

9. Die Bildungswärme des Quecksilberjodids wurde durch Zersetzung einer Quecksilberchloridlösung durch Jodkaliumlösung bestimmt. Die Lösungen hatten folgende Concentration: $HgCl_2 + 400H_2O$ und $KJ + 200H_2O$. In jedem Versuche wurde $^1/_{18}$ Mol. $HgCl_2$ und $^1/_9$ Mol. KJ benutzt; die Wassermenge jeder Lösung ist demnach 450 Grm.; der calorimetrische Werth des Platinacalorimeters betrug 8 Grm., und es wird demnach die Formel für die Berechnung:

$$R = 18[450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)].$$

Die Quecksilberlösung befand sich im unteren Behälter, so dass die Jodkaliumlösung in die Quecksilberlösung hinunterlief, wodurch eine prompte Präcipitation des Quecksilberjodids erreicht wurde. Die Flüssigkeit enthielt keine

Digitized by Google

Spur von Quecksilber nach der Zersetzung. Es löst sich demnach nicht das Quecksilberjodid in verdünnter Chlorkaliumlösung, während dieses der Fall ist sowohl mit dem Chlorid als mit dem Bromid.

Die Resultate der Versuche sind folgende:

$(HgCl^2Aq, K^2J^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
695	$18^0,5$	$18^0,795$	$18^0,000$	$20^0,225$	26640°
696	18,5	18,370	17,940	20,000	26860

Das Mittel der beiden Versuche giebt 26750°. Da nun der chemische Process folgendermaassen verläuft:

$$R = (Hg, J^2) + 2(K, Cl, Aq) - (Hg, Cl^2, Aq) - 2(K, J, Aq),$$

und die Werthe aller Glieder mit Ausnahme von (Hg, J^2) bekannt sind, lässt dies sich berechnen, indem man annimmt, dass

$$(Hg, Cl^2, Aq) = (Hg, Cl^2) + (HgCl^2, Aq) = 59860°.$$

Die Bildungswärme des Quecksilberjodids ist demnach:

$$(Hg, J^2) = 26750° + 59860° + 2.75020 - 2.101170°,$$

woraus resultirt

$$(Hg, J^2) = 34310°.$$

Als Wärmetönung bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Jodkalium in wässriger Lösung giebt Hr. Berthelot (Compt. rend. 77, 308) den Werth 20510°, während ich 26750° gefunden habe; der von Hr. Berthelot angeführte Werth muss aber auf einen Irrthum beruhen, denn ich habe meine Zahl durch eine andere Versuchsreihe controlirt und richtig gefunden.

10. Als Bildungswärme des Chlorids, des Bromids und des Jodids des Quecksilbers haben wir demnach folgende Werthe gefunden:

$(Hg, Cl^2) = 63160°$
$(Hg, Br^2) = 50550$
$(Hg, J^2) = 34310,$

Digitized by Google

während die Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs des Quecksilbers nach dem oben sub 5 Mitgetheilten folgende ist:

$$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$$
$$(Hg^2, Br^2) = 68290$$
$$(Hg^2, J^2) = 48440.$$

Die Zahlen der letzten Gruppe sind durchgehend grösser als diejenigen der ersten, und es folgt daraus, dass 1 Mol. Chlor, Brom oder Jod eine grössere Wärmemenge entbindet, wenn es mit 2, als wenn es mit 1 Atom Quecksilber verbunden wird, und dass demnach das Chlorid, Bromid oder Jodid durch Aufnahme von Quecksilber in Chlorür, Bromür und Jodür unter Wärmeentwickelung übergeht.

Da ferner die Zahlen der zweiten Gruppe kleiner sind als das Doppelte der entsprechenden der ersten Gruppe, z. B.

$$(Hg^2, Cl^2) < 2(Hg, Cl^2)$$

folgt, dass das Chlorür durch Aufnahme von Chlor unter Wärmeentwickelung in 2 Mol. Chlorid übergeführt wird, und ebenso das Bromür und das Jodür.

Die Grösse der hier besprochenen Wärmetönungen sind in der folgenden Tafel enthalten:

Q	$(Hg^2, Q^2) - (Hg, Q^2)$	$2(Hg, Q^2) - (Hg^2, Q^2)$
Cl	19390^c	43770^c
Br	17740	32610
J	14130	20160

Wenn die höhere Verbindung, z. B. Chlorid, in die niedere Verbindung, z. B. Chlorür, durch Aufnahme von Quecksilber übergeführt wird, ist die Wärmetönung in den 3 Fällen nicht sehr verschieden, 19—14000^c; wird aber die niedere Verbindung durch Aufnahme des Haloids in die höhere Verbindung übergeführt, dann zeigt die Wärmetönung weit grössere Differenz, 43—20000^c, je nachdem Chlor, Brom oder Jod in die Verbindung eintritt.

Digitized by Google

Die Bildungswärme des Chlorids, Bromids und Jodids ist so bedeutend, dass eine Zersetzung der entsprechenden gasförmigen Wasserstoffsäuren durch Quecksilber, wodurch die genannten Verbindungen sich bildeten, von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet sein würden.

Die Wärmetönungen bei der Bildung der 6 Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Quecksilbers stehen in keinem einfachen Verhältniss zu einander; doch ist die Wärmetönung bei der Bildung der Bromverbindungen stets etwas grösser als der Mittelwerth zwischen den Wärmetönungen bei der Bildung der Chlor- und Jodverbindungen. Es ist

$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$	$(Hg, Cl^2) = 63160^c$
$(Hg^2, J^2) = 48440$	$(Hg, J^2) = 34310$
Summa 2.65495^c	Summa 2.48785^c
$(Hg^2, Br^2) = 68290$	$(Hg, Br^2) = 50550$
Differenz 2795^c	Differenz 1815^c

Aehnliche Differenzen existiren in der Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums und Natriums, wie ich sie früher bestimmt habe, nämlich:

$(K, Cl) = 105610^c$	$(Na, Cl) = 97690^c$
$(K, J) = 80130$	$(Na, J) = 69080$
Summa 2.92870^c	Summa 2.83385^c
$(K, Br) = 95310$	$(Na, Br) = 85780$
Differenz 2440^c	Differenz 2345^c

Bei den Kalium- und Natriumverbindungen beträgt die Differenz im Mittel 2390°, bei den Quecksilberverbindungen 2305°. Ein ähnliches Verhalten zeigen andere Metallverbindungen dieser Körper, wie ich es später besprechen werde.

11. Die Bildungswärme des Quecksilberoxyds. In den vorhergehenden Paragraphen haben wir die Bildungswärme folgender 3 Verbindungen bestimmt, nämlich:

$$HgCl_2Aq, \quad HgCl_4K_2Aq \text{ und } HgBr_4K_2Aq.$$

Werden die Lösungen dieser 3 Salze mittelst Kalilösung zersetzt, so bildet sich in allen 3 Fällen Quecksilber-

Digitized by Google

oxyd und Chlorkalium, resp. Bromkalium. Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, die Quecksilberlösung in die Kalilösung laufen zu lassen, weil sich sonst Oxychlorid und Oxydbromid bilden. Wenn nun die Wärmetönung dieser 3 Processe bekannt ist, lässt sich die Bildungswärme des Quecksilberoxyds berechnen. Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Quecksilberchlorids mittelst Kalilösung habe ich schon früher bestimmt, sie beträgt 8088^c (Versuch No. 468, Pogg. Ann. **143**, 515). Die Wärmetönung der beiden anderen Processe ist durch folgende Versuche bestimmt.

In den folgenden Versuchen wurde $^1/_9$ Mol. $HgCl_4K_2$ gelöst in 400 Grm. Wasser mittelst 0,3 Mol. KOH gelöst in 540 Grm. Wasser niedergeschlagen; es ist ein Ueberschuss von Kalihydrat zugegen, um die Bildung des Oxychlorids zu umgehen.

($HgCl^4K^2Aq, 2\overline{K}Aq$)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
697	18°,0	17°,615	18°,030	18°,650	6786^c
698	18,0	17,615	17,900	18,580	6813

Das Mittel dieser beiden Versuche ist 6800. In dem folgenden Versuche wurde $^1/_{12}$ Mol. $HgBr_4K_2$ in 450 Grm. Wasser gelöst mit $^1/_4$ Mol. Kalihydrat in 450 Grm. Wasser gelöst niedergeschlagen.

($HgBr^4K^2Aq, 2\overline{K}Aq$)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
699	17°,0	17°,210	16°,780	16°,510	— 5280

Während demnach die Chlorverbindung des Quecksilbers von Kalihydrat unter Wärmeentwickelung zersetzt wird, tritt bei der Bromverbindung eine starke Wärmeabsorption hervor. Aus den drei Grössen 8090, 6800 und — 5280^c berechnet sich nun die Bildungswärme des Quecksilberoxyds folgendermaassen: Es ist z. B. für die Zersetzung des Chlorquecksilbers

Digitized by Google

$$(HgCl^2Aq, K^2OAq) = (Hg, O) + (K^2, Cl^2, Aq) - (Hg, Cl^2, Aq) - (K^2, O, Aq).$$

Analog ist die Reaction für die anderen Quecksilberverbindungen. Da nun alle Glieder mit Ausnahme von (Hg, O) bekannt sind, wird dieses gefunden, und man erhält

$$(Hg, O) = \begin{cases} 30170^c \text{ aus } HgCl_2 \\ 30800 \quad „ \quad HgCl_4K_2 \\ 31000 \quad „ \quad HgBr_4K_2 \end{cases}$$

Mittel 30660^c

Die einzelnen Werthe differiren etwas stärker als gewöhnlich bei meinen Versuchen, doch wird die Mittelzahl dieser nach drei Cyclus von Versuchen berechneten Werthe sich kaum weit von der Wahrheit entfernen. Für die beiden Oxyde des Quecksilbers haben wir demnach folgende Bildungswärme gefunden:

$$(Hg^2, O) = 42200^c \text{ Oxydul.}$$
$$(Hg, O) = 30660 \text{ Oxyd.}$$

Beide Oxyde des Quecksilbers bilden sich demnach unter Wärmeentwickelung, die bei derselben Sauerstoffmenge etwas grösser für das Oxydul als für das Oxyd ist; eine Zersetzung von Oxydul in Oxyd und metallisches Quecksilber wird demnach von einer Wärmeabsorption von 11540^c begleitet sein. Umgekehrt wird aber die Oxydation des Oxyduls zu 2 Mol. Oxyd von einer Wärmeentwickelung begleitet sein, die $2 \cdot 30660 - 42200 = 19120$ beträgt.

12. Die Neutralisationswärme der Oxyde des Quecksilbers, d. h. diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn die Oxyde des Quecksilbers durch die Wasserstoffsäuren in Haloidverbindungen übergeführt werden, lässt sich leicht berechnen. Es ist z. B.

$$(HgO, H^2Cl^2) = (Hg, Cl^2) + (H^2, O) - (Hg, O) - (H^2, Cl^2).$$

Nach den gefundenen Werthen findet man demnach für die Wärmemenge bei der Zersetzung der wasserfreien Wasserstoffsäuren durch Quecksilberoxyd und Oxydul folgende Werthe:

Digitized by Google

$(HgO, H^2Cl^2) = 56860^c$	$(Hg^2O, H^2Cl^2) = 64710^c$
$(HgO, H^2Br^2) = 71370$	$(Hg^2O, H^2Br^2) = 77570$
$(HgO, H^2J^2) = 84090$	$(Hg^2O, H^2J^2) = 86680$

Der Unterschied in der Wärmetönung, wenn einerseits das Oxydul, andererseits das Oxyd zersetzt wird, ist demnach nicht gross; dagegen wächst die Zersetzungswärme sehr bedeutend, wenn anstatt Chlorwasserstoff Brom- oder Jodwasserstoff zugesetzt wird.

Wollte man anstatt der wasserfreien Säuren die in Wasser gelösten benutzen und doch das gebildete Haloidsalz des Quecksilbers als ungelöst resultirend betrachten, dann müsste man von diesen Grössen die Lösungswärme der Wasserstoffsäuren abziehen, bezugsweise 34640, 39880 und 38420^c; man würde dann folgende Werthe erhalten:

	Oxyd.	Oxydul.
Chlorwasserstoffsäure	22220^c	30070^c
Bromwasserstoffsäure	31490	37690
Jodwasserstoffsäure	45670	48260

Wollte man ferner das gebildete Quecksilberhaloid als gelöst betrachten, müsste man die Lösungswärme desselben hinzuaddiren. Nur für das Quecksilberchlorid ist sie bekannt, nämlich — 3300^c, und es wird demnach

$$(HgO, H^2Cl^2Aq) = 18920^c.$$

Der Unterschied zwischen dieser Zahl und der durch die Zersetzung der Quecksilberchloridlösung durch Kalihydrat bestimmten 19420^c liegt darin, dass die Zahl 18920 aus dem Mittelwerth von (Hg, O) berechnet ist.

Die Wärmetönung ist in allen diesen Fällen sehr verschieden uud steigt vom Chlor zum Brom und Jod, während die direkte Verbindung von Quecksilber mit den Haloiden selbstverständlich grössere Werthe für Chlor als für Brom und Jod giebt.

13. Die Haloiddoppelsalze des Quecksilbers. Bekanntlich hat das Quecksilber grosse Neigung, als Haloidverbindung sich mit ähnlichen Verbindungen anderer Metalle zu vereinigen. Während die Haloidverbindungen des Quecksilbers entweder unlöslich oder schwer löslich

Digitized by Google

in Wasser sind, lösen sie sich sehr leicht, z. B. in dem entsprechenden Kaliumsalz. Wir haben schon oben gesehen, dass das Quecksilberbromid sich unter Wärmeentwickelung in Bromkalium löst, und dass die Wärmetönung beim Auflösen von Quecksilberchlorid in Chlorkalium absolut gerechnet grösser als die Lösungswärme desselben ist. Auch für Quecksilberjodid und Jodkalium ist das Verhalten dasselbe, wie es nachstehender Versuch zeigt.

Der untere Behälter enthielt $^1/_{20}$ Mol. HgJ_2 oder 22,7 Grm. in 450 Grm. Wasser ausgerührt; der obere Behälter $^1/_{10}$ Mol. KJ in 360 Grm. Wasser gelöst. Nach Vermischung der beiden Flüssigkeiten löste sich das Quecksilberjodid unter Wärmeentwickelung, welche für 1 Mol. 3454° beträgt.

(HgJ^2, K^2J^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
700	18°,3	18°,482	18°,155	18°,510	3454°

Für die drei Reactionen, in welchen sich das Chlorid, das Bromid oder das Jodid des Quecksilbers in dem entsprechenden Kaliumsalz löste, haben wir demnach folgende Wärmetönungen:

Q	(HgQ^2, K^2Q^2Aq)
Cl	— 1380°
Br	+ 1640
J	+ 3450

Die Reaction ist demnach am stärksten bei dem Jodid, am schwächsten bei dem Chlorid; aber selbst bei diesem ist die Bildung einer Verbindung unverkennbar; denn die Lösung von Chlorid in Wasser zeigt die Wärmetönung — 3300°, und eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid giebt demnach mit einer Lösung von Chlorkalium eine Wärmeentwickelung von 1920°.

Digitized by Google

Werden die oben genannten drei Werthe zur Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodquecksilbers hinzuaddirt, dann haben wir die Bildungswärme dieser drei Doppelhaloidsalze, nämlich:

$$(Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq) = 61780^c$$
$$(Hg, Br^2, K^2Br^2Aq) = 52190$$
$$(Hg, J^2, K^2J^2Aq) = 37760.$$

Da ferner nach meinen Untersuchungen auch die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodkaliums bekannt ist, könnte man die Bildung derselben auf die Elemente selbst zurückführen.

Für die Verbindung $HgBr_4K_2$ habe ich ferner die Lösungswärme bestimmt; es wurde in jedem Versuche $^1/_{30}$ Mol. oder 19,95 Grm. des Salzes in 400 Grm. Wasser gelöst; die Wärmetönung war die folgende:

$(HgBr^4K^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
701	18°,0	18°,555	17°,750	— 9780°
702	18,0	18,450	17,650	— 9720

Die Wärmetönung beträgt demnach als Mittel — 9750°. Da nun

$$K^2, Br^2, Aq) + (Hg, Br^2, K^2Br^2Aq) - (HgBr^4K^2, Aq) = (Hg, Br^4, K^2),$$

wird nach den jetzt bekannten Werthen

$$(Hg, Br^4, K^2) = 242400^c$$
$$(HgBr^2, K^2Br^2) = 1230.$$

Die erste Zahl zeigt die Wärmeentwickelung bei der Bildung des krystallisirten Salzes $HgBr_4K_2$ aus den Elementen, die letzte Zahl diejenige bei der Bildung desselben aus krystallisirtem Quecksilberbromid und Bromkalium. Die Wärmetönung bei der Verbindung der beiden krystallisirten Salze zum Doppelsalz ist demnach nur gering.

Auch mit den Wasserstoffsäuren bilden die Haloide des Quecksilbers bestimmte Verbindungen. Die Chlor- und Jodverbindungen $HgCl_3H$ und HgJ_3H sind schon früher beschrieben worden (Boullay, Ann. Chim. Phys. **34**, 343) und krystallisirt dargestellt; ob sie wasserfrei

Digitized by Google

sind, ist nicht untersucht. Dagegen habe ich die Bromverbindung genauer untersucht. Sie hat die Zusammensetzung

$$HgBr_3H + 4H_2O,$$

krystallisirt in langen Nadeln, hat einen Schmelzpunkt von etwa 13°, und die bei gewöhnlicher Temperatur geschmolzene Säure hat ein specifisches Gewicht von 3,17. Sie besitzt ein ausserordentlich grosses Brechungs- und Zerstreuungsvermögen für das Licht und steht in dieser Beziehung dem Flintglase und dem Schwefelkohlenstoff sehr nahe. Ich werde diese Verbindung so wie auch die Verbindung $HgBr_4K_2$, die ein ähnliches Brechungs- und Zerstreuungsverhältniss zeigt, in einer besonderen Mittheilung näher beschreiben.

14. Zusammenstellung der wichtigsten Zahlenwerthe. Die Werthe gelten alle für das Atom Quecksilber Hg = 200, und bei der mittleren Temperatur 17—20°.

Feste Körper	(Hg^2, O)	= 42200°	Oxydul.
	(Hg, O)	= 30660	Oxyd, gelbes.
	(Hg^2, Cl^2)	= 82550	Chlorür.
	(Hg^2, Br^2)	= 68290	Bromür.
	(Hg^2, J^2)	= 48440	Jodür.
	(Hg, Cl^2)	= 63160	Chlorid.
	(Hg, Br^2)	= 50550	Bromid.
	(Hg, J^2)	= 34310	Jodid.
	(Hg, Br^4, K^2)	= 242400	Kaliumquecks.-Bromid.
Wässrige Lösungen.	$(Hg^2O, 2NO^3HAq)$	= 5790°	Neutralisation.
	$(Hg^2, O, 3NO^3HAq)$	= 47990	Oxydation.
	$(HgCl^2, Aq)$	= − 3300	Lösungswärme.
	$(HgBr^4K^2, Aq)$	= − 9750	Lösungswärme.
	$(HgCl^2, K^2Cl^2Aq)$	= − 1380	Auflösen des Quecksilberhaloids in einer Lösung des Kaliumhaloids.
	$(HgBr^2, K^2Br^2Aq)$	= + 1640	Auflösen des Quecksilberhaloids in einer Lösung des Kaliumhaloids.
	(HgJ^2, K^2J^2Aq)	= + 3450	Auflösen des Quecksilberhaloids in einer Lösung des Kaliumhaloids.
	(Hg, Cl^2, Aq)	= 59860	Chlorid in der Lösung.
	(HgO^2, Cl^2H^2Aq)	= 18920	Neutralisation.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1875.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids;

von

Dr. **Edmund Drechsel.**

Zu denjenigen Verbindungen, deren nähere Kenntniss von immer grösserem Interesse für die Entwickelung der Chemie der Harnsäure und ähnlicher Körper wird, gehört ohne Zweifel das Cyanamid. Von Cloëz und Cannizzaro[1]) 1851 entdeckt, wurde es zuerst von Strecker[2]) benutzt zur synthetischen Darstellung des Glycocyamins, einer dem Kreatin homologen Verbindung. Später stellte Volhard[3]) auf ähnlichem Wege das Kreatin selbst dar, und seitdem ist das Cyanamid noch mehrfach zur Synthese ähnlicher Körper verwendet worden. Die Möglichkeit der Abspaltung von Harnstoff aus Kreatin, sowie die Ueberführbarkeit des Cyanamids selbst in Harnstoff liessen vermuthen, dass es wohl zu denjenigen Producten des sog. regressiven Stoffwechsels im thierischen Organismus, unter deren Zersetzungs- und Umwandlungsproducten wir Harnstoff finden, in nächster Beziehung stehen möge, und diese Ansicht fand einen prägnanten Ausdruck durch Baeyer, welcher die Harnsäure selbst als Tartroncyamid auffasste. Seitdem sind ähnliche Ansichten in ziemlicher Anzahl ausgesprochen worden, allein es ist bisher noch nicht gelungen, dieselben durch eine Synthese direct zu bestätigen. Während es verhältnissmässig leicht gelingt, Kreatin und seine Homologen synthetisch mittelst Cyanamids darzustellen, sind alle bisher angestellten Versuche, auf ähnlichem Wege zur Harnsäure zu gelangen, fehlgeschlagen. Die erwähnte Auffassungsweise der Constitution der Harn-

---

[1]) Compt. rend. **32**, 62.

[2]) Compt. rend. **52**, 1212.

[3]) Sitzungsber. der Münchener Akad. 1868, II, 472.

Digitized by Google

säure, welche besonders von Kolbe[1]) streng durchgeführt worden ist, basirt hauptsächlich auf der Betrachtung der Zersetzungen der Harnsäure und ihre Abkömmlinge, wobei aber die sonstigen Eigenschaften dieser Körper, sowie des Cyanamids selbst nicht weiter berücksichtigt worden sind (? H. K.) Vergleicht man indessen das Cyanamid mit diesen seinen angeblichen Derivaten einer- und mit den Substitutionsproducten andrerseits, welche Hofmann[2]) durch sog. Entschwefelung substituirter Sulfoharnstoffe erhalten hat, so kann man sich der Bemerkung nicht verschliessen, dass hier total verschiedene Körper in eine Kategorie zusammengestellt werden. Cyanamid und Aethylcyamid sind in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht lösliche Verbindungen, ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, sich ausserordentlich leicht zu polymerisiren. — Harnsäure dagegen und ebenso Guanin, Xanthin und Sarkin sind äusserst schwer lösliche Körper, von denen wir bisher auch noch keine Polymeren kennen.[3])

Diese Betrachtungen, zusammengehalten mit dem Umstande, dass die einfachen Substitutionsproducte meist eine gewisse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz zeigen, mussten berechtigte Zweifel an der Richtigkeit der angeführten Hypothese: die Harnsäure sei Tartroncyamid, erwecken; um wenigstens einen näheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen, schien es mir von Interesse, zunächst das Cyanamid näher zu untersuchen, und namentlich auch womöglich ein Derivat desselben darzustellen, welches ein Säureradikal enthält. Stand die so erhaltene Verbindung der Harnsäure etc. in ihren Eigenschaften nahe, so wurde für jene Ansicht eine neue Stütze gewonnen, im entgegengesetzten Falle aber musste man

---

[1]) Diese. Journ. [2] 1, 134.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 265.

[3]) Diese Argumentation dürfte manchen Widerspruch erfahren, eben so wie die Ansicht, dass die einfachen Substitutionsprodukte meist eine gewisse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz zeigen. Anilin und Trichloranilin, Glycocoll oder Sarkosin und Essigsäure haben z. B. wenig Aehnlichkeit mit einander.

Digitized by Google

darauf bedacht sein, eine neue Anschauungsweise für die genannten Körper ausfindig zu machen.

Die Versuche, deren Ergebnisse in den folgenden Zeilen mitgetheilt werden sollen, wurden in der angeführten Absicht unternommen; bei Ausführung derselben stiess ich jedoch auf ganz unerwartete Hindernisse, welche auf die Richtung meiner Arbeit etwas modificirend einwirkten, immerhin zeigen die erhaltenen Resultate deutlich, dass die Harnsäure kein Derivat des Cyanamids ist.

1. Bildung und Darstellung des Cyanamids.

Das Cyanamid: CN_2H_2, bildet sich auf mannichfache Weise, indessen sind nicht alle Reactionen, bei denen es auftritt, gleich gut zur Darstellung grösserer Mengen dieses interessanten Körpers geeignet. Cloëz und Cannizzaro[1]) bemerkten seine Entstehung bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Ammoniak in absolut ätherischer Lösung; es scheidet sich Salmiak aus, während Cyanamid im Aether gelöst bleibt:

$$CN . Cl + 2NH_3 = NH_4Cl + CN . NH_2.$$

Auf ähnliche Weise wird es erhalten durch Einwirkung von Bromcyan auf Ammoniak und auch von sog. flüssigem Chlorcyan auf letzteres (Henke)[2]). Ferner entsteht es durch Spaltung aus seinem nächsthöheren Polymeren, dem Dicyandiamid; ebenso lässt es sich aus Amidodicyansäure (Hallwachs)[3]) und aus Ammelid darstellen. Die letztgenannte Bildungsweise ist namentlich deshalb interessant, weil sie gestattet, das Cyanamid aus Harnstoff zu erhalten, resp. weil sie den Beweis liefert, dass sich Harnstoff unter gewissen Bedingungen in Cyanamid und Wasser spaltet.

Das Dicyandiamid zerfällt in höherer Temperatur zum Theil in 2 Moleküle Cyanamid. Es schmilzt zunächst,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 265.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 286.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **153**, 299.

Digitized by Google

und wenn man nun rasch und stark erhitzt, so tritt plötzlich eine ziemlich heftige Reaction ein, bei welcher sich an den entfernteren Stellen des Röhrchens ein weisser Anflug bildet; dieser ist zerfliesslich und seine wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure leicht, in Ammoniak schwer löslichen, mit Kupferoxydlösung einen schwarzen, in Ammoniak und verdünnten Säuren leicht löslichen Niederschlag, also die Reactionen des Cyanamids. Man erhält fast nichts von dem beschriebenen weissen Anfluge, wenn man das geschmolzene Dicyandiamid langsam erhitzt, es sublimirt alsdann letzteres theilweise unzersetzt; eine etwas grössere Ausbeute an Cyanamid erzielt man dagegen auf folgende Weise.

In einem kleinen Retörtchen schmilzt man vorsichtig Dicyandiamid und leitet hierauf einen raschen Strom trocknen Aetherdampfes ein; sofort erfüllt sich das ganze Gefäss mit dicken weissen Nebeln, welche auch in die Vorlage (in welche man eine kleine Menge Wasser gegeben hat) mit übergehen und den condensirten Aether trüben. Nach vollständiger Verflüchtigung des Dicyandiamids befreit man das Destillat durch Verdunstenlassen vom Aether und filtrirt; auf Zusatz von Silberlösung zu der klaren Flüssigkeit entsteht sofort der charakteristische gelbe Niederschlag von Silbercyamid. Diese Bildung des Cyanamids ist der von Cyansäure aus Cyanursäure, resp. Cyamelid und Dicyansäure völlig analog; sie hat mit letzterer Reaction noch das gemein, dass, wie wir weiter unten sehen werden, Cyanamid durch Erwärmen zunächst in Dicyandiamid übergeht, welches alsdann durch noch stärkeres Erhitzen wieder zum Theil in Cyanamid zerfällt:

$x\,CONH$	=	$C_x O_x N_x H_x$	=	$x\,CONH$
Cyansäurehydrat bei -10^0		Cyamelid bei gew. Temperatur.		Cyansäurehydrat (Dampf) bei höh. Temperatur.

$2CN_2H_2$	=	$C_2N_4H_4$	=	$2CN_2H_2$
Cyanamid bei gew. Temperatur		Dicyandiamid bei ca. 140^0		Cyanamid (Dampf) bei höh. Temperatur.

Digitized by Google

Mit absolutem Aether auf 90° C. erhitzt, spaltet sich das Dicyandiamid nicht in Cyanamid. Es ist wohl kaum nöthig hinzuzufügen, dass das zu den vorstehend angeführten Versuchen angewendete Dicyandiamid absolut frei war von Cyanamid.

Hallwachs hat Cyanamid erhalten durch Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser; indessen findet hier, wie er selbst auch annimmt, nicht eine unmittelbare Spaltung des Dicyandiamids statt, sondern eines Zersetzungsproductes desselben, der Amidodicyansäure, wofür er auch a. a. O. die nöthigen Beweise beizubringen sucht. Auffallend ist bei dieser Reaction, dass sich reiner amidodicyansaurer Baryt beim Eindampfen seiner Lösung nicht zersetzt, jene Spaltung in Cyanamid und Cyansäure also nur in statu nascendi des Salzes stattzufinden scheint:

$(C_2N_3H_2)_2O_2Ba$	=	$2CN_2H_2$	+	$(CNO)_2Ba$
Amidodicyansaurer Baryt.		Cyanamid.		Cyansaurer Baryt.

Cyanamid lässt sich leicht in Harnstoff überführen; diese Thatsache legte die Vermuthung nahe, dass es auch möglich sei, umgekehrt Harnstoff durch Entziehung der Elemente des Wassers in Cyanamid zu verwandeln. An vielfachen Versuchen, dieses Ziel zu erreichen, hat es nicht gefehlt; so hat namentlich Weltzien[1]) Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, allein er erhielt nur Cyansäurehydrat und phosphorsaures Ammon, neben geringen Mengen von Ammelid, doch sind seine Angaben über letzteres nur sehr spärlich. Auch ich habe vielfache Versuche in dieser Richtung angestellt, um aus Harnstoff durch sog. wasserentziehende Substanzen Cyanamid zu erzeugen, allein ohne Erfolg. Endlich führten mich gewisse Betrachtungen dahin, zu prüfen, ob sich nicht aus dem eigenthümlichen „Product aus Harnstoff" (von Liebig und Wöhler, später von Laurent und Gerhardt untersucht[2]) Cyanamid erhalten lasse. Es ist dies in der That der Fall, und da die hierbei in Frage kommenden Processe

[1]) Ann. Chem. Pharm. **107**, 219.

[2]) Gmelin, Handb. 4. Aufl. V, 161 und Suppl. I, 674.

Digitized by Google

ein helles Licht auf die Zersetzungen des Harnstoffs beim Erhitzen werfen, so sei es mir gestattet, an dieser Stelle einige Betrachtungen über diesen Gegenstand einzuschalten.

Wenn man Harnstoff in einer mit Vorlage versehenen Retorte über freiem Feuer erhitzt, so schmilzt er zunächst zu einer klaren farblosen Flüssigkeit; bei Steigerung der Temperatur tritt eine Entwicklung von Ammoniakgas ein, welche rasch zunimmt, so dass die Flüssigkeit zu schäumen anfängt. Im Halse der Retorte und in der Vorlage zeigen sich Tropfen, welche später rasch krystallinisch erstarren; der Retorteninhalt wird nach und nach dickflüssiger, dabei trübe und undurchsichtig, bis er sich zuletzt in eine feste weisse Masse verwandelt hat. Unter den gasförmigen Zersetzungsproducten tritt später auch Kohlensäure auf; in der Vorlage findet sich eine ziemliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers. Dieser letztere ist ein Gemenge von carbaminsaurem Ammon und Biuret; in seiner wässrigen Lösung erzeugt Chlorcalcium nicht sogleich, wohl aber beim Kochen einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk; versetzt man dieselbe jedoch mit Kupfervitriol und Kalilauge, so entsteht eine violettrothe Flüssigkeit, die bekannte charakteristische Reaction auf Biuret. Im Retortenhalse findet sich endlich noch eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Körpers sublimirt, dessen wässrige Lösung mit Kupfervitriol einen gelblich grünen Niederschlag giebt, welcher beim Kochen mit Natronlauge gelb bleibt und Kupferoxydulhydrat zu sein scheint, wenigstens erzeugt seine salzsaure Lösung mit einer klaren Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium versetzt, einen blauen Niederschlag. Die Ausbeute an diesem Körper ist selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen von Harnstoff äusserst gering, so dass ich ihn aus Mangel an Material nicht näher untersuchen konnte. Der Rückstand in der Retorte löst sich beim Kochen mit Wasser theilweise auf; die Lösung enthält je nach der Dauer und Stärke des vorhergegangenen Erhitzens Cyanursäure oder cyanursaures Ammon; der in Wasser unlösliche

Digitized by Google

Theil stellt nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser ein graulichweisses, wie Schlämmkreide aussehendes Pulver dar. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_3N_4H_4O_2$ und ist mit Liebig's Ammelid aus Melam (Laurent und Gerhardt) identisch. Beiläufig will ich noch erwähnen, dass Harnstoff beim raschen Erhitzen auf einem Platinblech zunächst schmilzt, sodann den erwähnten festen Rückstand von Cyanursäure etc. liefert, welcher bei fortgesetztem starken Erhitzen schön citrongelb wird und sich schliesslich ganz verflüchtigt.

Wenn wir versuchen, uns von den beobachteten Erscheinungen, von der Entstehung und Bildung der oben aufgeführten Zersetzungsproducte des Harnstoffs Rechenschaft zu geben, und dabei zunächst die Spaltungen betrachten, welche dieser für sich allein beim Erhitzen erleiden kann, so ergeben sich folgende 3 Zersetzungsgleichungen:

1) $\underbrace{2(NH_2 . CO . NH_2)}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} NH_2 . CO \\ NH_2 . CO \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Biuret}} N + H_3N.$

2) $NH_2 . CO . NH_2 = \underbrace{CO . NH}_{\text{Cyansäurehydrat}} + H_3N.$

3) $NH_2 . CO . NH_2 = \underbrace{CN . NH_2}_{\text{Cyanamid.}} + H_2O.$

Die Gleichungen 1) und 3) drücken Reactionen aus, welche wir schon von anderen Säureamiden her kennen, sie bezeichnen die Bildung des secundären Amins unter Ammoniakentwicklung aus dem primären, und die Bildung des Nitrils unter Wasserabspaltung; dagegen ist der durch die Gleichung 2) ausgedrückte Process dem Harnstoff eigenthümlich. Bezüglich desselben ist es nur fraglich, ob diese Zersetzung der Harnstoff als solcher erleidet, oder ob er sich nicht vielmehr vorher in cyansaures Ammon umsetzt. Dass eine solche Umwandlung nicht unmöglich ist, beweist das Verhalten des Harnstoffs zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd: beim Eindampfen einer

Digitized by Google

Mischung dieser beiden Lösungen entsteht bekanntlich cyansaures Silberoxyd nnd salpetersaures Ammon — und der Umstand, dass Sulfoharnstoff sich beim Erhitzen wieder zum Theil in Rhodanammonium verwandelt (Volhard)[1]), spricht ebenfalls für eine analoge Umsetzung des Harnstoffs in cyansaures Ammon. Dass sich aber dieses letztere, einmal gebildet, sofort in Cyansäurehydrat und Ammoniak zersetzt, ist ganz natürlich und analog dem Verhalten aller Ammonsalze. Das bei der besprochenen Reaction entstandene Cyansäurehydrat kommt nicht als solches zum Vorschein, sondern es polymerisirt sich in statu nascendi zu Cyanursäurehydrat.

Auf diese Weise erklärt sich das Auftreten von Biuret, Ammoniak und Cyanursäure unter den Zersetzungsproducten des Harnstoffs, dagegen nicht die des Ammelids, der Kohlensäure, resp. des carbaminsauren Ammons, und eben so wenig erfahren wir etwas über den Verbleib des Cyanamids und des Wassers, welche nach Gleichung 3) entstehen können. Es liegt nun der Gedanke nahe, dass das Verschwinden der letzteren beiden mit dem Auftreten der erstgenannten drei Körper in ursächlichem Zusammenhange stehe, und die nachfolgenden Betrachtungen zeigen, dass dies in der That der Fall ist.

Knapp[2]) erhielt die Cyanursäure aus Melamin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, indem unter fortwährender Bildung von Ammoniak erst Ammelin, dann Ammelid und endlich Cyanursäure entstanden. Die Formeln der genannten vier Körper sind folgende:

$$\underset{\text{Melamin}}{C_3N_6H_6} - \underset{\text{Ammelin}}{C_3N_5H_5O} - \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_4H_4O_2} - \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3H_3O_3}.$$

Es findet also bei der successiven Entstehung dieser Körper durchgehends ein Austausch von Amid gegen Hydroxyl statt. Lösen wir jetzt diese Formeln auf, indem wir berücksichtigen, dass beide Endglieder der Reihe durch

---

1) Dies. Journ. [2] **9**, 11.
2) Ann. Chem. Pharm. **21**, 256.

Digitized by Google

Polymerisirung einfacherer Verbindungen entstehen oder entstanden gedacht werden können, so erhalten wir folgende Constitutionsformeln:

$\left\{\begin{matrix}CN.NH_2\\CN.NH_2\\CN.NH_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CN.NH_2\\CN.NH_2\\CN.OH\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CN.NH_2\\CN.OH\\CN.OH\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CN.OH\\CN.OH\\CN.OH\end{matrix}\right.$
Melamin	Ammelin	Ammelid	Cyanursäure

wobei wir allerdings die weitere Frage: in welcher Weise sich die drei einfacheren Moleküle unter einander zu dem complicirteren vereinigen? als noch nicht spruchreif bei Seite lassen. Dass indessen diese Formeln eine gewisse Berechtigung haben, ergiebt sich aus dem leichten Zerfall der Cyanursäure in Cyansäure beim Erhitzen, sowie aus der sogleich zu besprechenden Zersetzung des Ammelids. Ferner ist noch zu erwähnen, dass Hallwachs seine Amidodicyansäure durch Vereinigung von Cyanamid und Cyansäure erhalten hat[1]) und dass dieser Körper in einer ganz ähnlichen Beziehung zu Dicyandiamid und Dicyansäure steht:

$\left\{\begin{matrix}CN.NH_2\\CN.NH_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CN.NH_2\\CN.OH\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CN.OH\\CN.OH\end{matrix}\right.$
Dicyandiamid	Amidodicyansäure	Dicyansäure

In ganz ähnlicher Weise können wir uns das Ammelid entstanden denken: durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. $CN.NH_2$ an 2 Mol. $CN.OH$, und wie sich die Cyanursäure beim Erhitzen in 3 Mol. Cyansäure spaltet, so könnte auch das Ammelid wieder in 1 Mol. Cyanamid und 2 Mol. Cyansäure zerfallen. War diese Anschauung richtig, so musste man Cyanamid unter den Zersetzungsproducten des Ammelids durch Hitze nachweisen können, vorausgesetzt, dass man die gleichzeitig auftretende Cyansäure entfernen konnte. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt; wenn die Cyansäure durch Wasserdampf zerstört wird, lässt sich in dem condensirten Wasser in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **153**, 299.

Digitized by Google

der That Cyanamid nachweisen. Man verfährt dabei am besten auf folgende Weise. Das aus Harnstoff bereitete Ammelid wird vollkommen getrocknet und in ein kleines tubulirtes Retörtchen gebracht, welches mit einem weiten und eben in kaltes Wasser tauchenden Ableitungsrohre versehen ist; die Vorlage wird immer gut gekühlt. Man erhitzt nun das Ammelid ziemlich stark, direct über der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, und leitet fortwährend einen raschen Strom Kohlensäure darüber, welcher unmittelbar vorher ein Gefäss mit siedendem Wasser passirt hat. Das Ammelid verflüchtigt sich bei dieser Behandlung fast vollständig; es bleibt in der Regel nur eine Spur eines kohligen Rückstandes in dem Retörtchen zurück, während sich im oberen Theile dieses letzteren ein theils amorph, theils krystallinisch erscheinendes Sublimat in geringer Menge ansetzt, welches vermuthlich aus Cyamelid, Cyanursäure und regenerirtem Ammelid besteht. Während der Operation erfüllt sich die Vorlage mit weisslichen Nebeln, und das darin befindliche Wasser trübt sich; wenn alles Ammelid (zu jeder Operation wurden ca. 8 Grm. desselben aus 100 Grm. Harnstoff verwendet) verflüchtigt ist, nimmt man den Apparat aus einander, filtrirt die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit und fällt sie mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas (überschüssigem) Ammoniak aus. Der entstandene graugelbe Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen; hierauf löst man ihn in ganz verdünnter kalter Salpetersäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses von dieser auf, filtrirt von etwas ungelöstem Cyansilber (durch Zersetzung mit Salzsäure und Prüfung des Filtrates mit Eisenoxyduloxyd als solches nachgewiesen) ab, und schlägt ihn mittelst eines geringen Ueberschusses von Ammoniak wieder nieder, und wiederholt diese Operationen einige Male. Man erhält so einen hochgelben Niederschlag, welcher bei der Silberbestimmung folgende Zahlen gab:

1) 0,2505 Grm. Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure heiss gefällt lieferten: 0,2645 Grm. AgCl und 0,0025 Grm. Ag = 0,2016 Grm. Ag = 80,5 % Ag.

Digitized by Google

2) 0,2605 Grm. Substanz (von einer anderen Darstellung) auf dieselbe Weise behandelt gaben: 0,2805 Grm. AgCl und 0,0015 Grm. Ag = 0,2126 Grm. Ag = 81,6 % Ag.

Die Formel Ag_2CN_2 verlangt: 84,37 % Ag, also fast 3 % mehr, doch muss ich erwähnen, dass auch andere Chemiker bei der Analyse des Silbercyamids[1]) zu wenig Silber gefunden haben. Die Silberverbindung zeigt alle Eigenschaften des Silbercyamids; ihre Löslichkeitsverhältnisse ergeben sich aus dem bereits Mitgetheilten; beim Erhitzen im Röhrchen färbt sie sich zunächst grünlich und verpufft sodann mit rothem Lichte ziemlich heftig unter Ausstossung nach Cyan riechender Dämpfe. Um indessen jeden etwa noch auftauchenden Zweifel zu beseitigen, wurde aus einer grösseren Menge Harnstoff (300 Grm.) auf die angegebene Weise Silbercyamid dargestellt (es wurden etwa 2 Grm. davon erhalten) und aus diesem Cyanamid selbst nach folgendem Verfahren. Der möglichst gereinigte Silberniederschlag wurde in Wasser vertheilt und nach und nach durch verdünnte Salzsäure fast völlig zersetzt. Die Flüssigkeit blieb hierbei ganz neutral; sie wurde von dem gebildeten Chlorsilber abfiltrirt, mit einer Spur Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schied sich noch ein geringer silberhaltiger Niederschlag aus; zuletzt wurde das Cyanamid unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Behufs möglichst vollständiger Reinigung wurde der krystallinische Rückstand mit Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt und an der Luft verdunsten gelassen, und der Rückstand wieder unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht. Nach einiger Zeit erstarrte er zu einer Krystallmasse, welche alle Eigenschaften des reinen Cyanamids besass; dieselben sind bekanntlich so charakteristisch, dass eine Verwechslung mit anderen Körpern nicht möglich ist. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 42° gefunden; bei stärkerem Erhitzen (über einem Flämmchen) trat plötzlich eine heftige, mit Ammoniak-

---

[1]) Beilstein und Geuther, Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

Digitized by Google

entwicklung (s. unten) verbundene Reaction ein, der Rückstand wurde dabei fest, gelbbraun und gleichzeitig bildete sich ein krystallinisches Sublimat von Dicyandiamid. Die Substanz war ferner zerfliesslich; eine kleine Menge davon in Wasser gelöst, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, darauf wieder in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Salpetersäure versetzt, lieferte die so charakteristischen Nadeln des salpetersauren Silberoxyd-Dicyandiamids. Mit salpetersaurem Silberoxyd direct versetzt gab die wässrige Lösung der Substanz wieder den ursprünglichen gelben Niederschlag, welcher in Salpetersäure leicht, in Ammoniak schwer löslich war; mit essigsaurem Kupferoxyd entstand ein braunschwarzer, in Ammoniak und verdünnten Säuren leicht löslicher Niederschlag, und endlich mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak wurde ein gelblich weisser, amorpher, bald aber krystallinisch und citrongelb werdender Niederschlag erhalten. Aus dem Mitgetheilten geht zur Evidenz hervor, dass der fragliche Körper alle Eigenschaften des Cyanamids besass und folglich mit diesem selbst identisch war.

In Vorstehendem ist der Nachweis geführt worden, dass unter den Zersetzungsproducten des Ammelids durch Hitze Cyanamid auftritt, und da Ammelid ebenfalls durch Erhitzen aus Harnstoff entsteht, so muss auch letzterer selbst in höherer Temperatur zum Theil in Cyanamid und Wasser zerfallen. Mittelst dieser Annahme lässt sich nun auch das Auftreten des Ammelids, des carbaminsauren Ammons und der Kohlensäure unter den Producten der trocknen Destillation des Harnstoffs leicht erklären, ebenso wie das Verschwinden des entstandenen Cyanamids und Wassers. Das Cyanamid vereinigt sich nämlich sofort mit der ebenfalls entstehenden Cyansäure zu Ammelid:

$$2\,CNOH + CN\,.\,NH_2 = C_3N_4H_4O_2,$$

während das Wasser mit einem anderen Theile der Cyansäure sich zerlegt in Ammoniak und Kohlensäure. Ein Theil endlich der auf diese Weise gebildeten Kohlensäure

Digitized by Google

vereinigt sich mit dem vorhandenen Ammoniak zu carbaminsaurem Ammon. Es verlaufen demnach bei der Zersetzung des Harnstoffs durch Hitze folgende Processe neben und nach einander:

1) $\underbrace{2(NH_2.CO.NH_2)}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}NH_2.CO\\NH_2.CO\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Biuret}}{}^{*} N + NH_3{}^{*}$

2) $NH_2.CO.NH_2 = CO.N.NH_4 = CO.NH + NH_3$
Cyansaures Ammon Cyansäure

3) $NH_2.CO.NH_2 = CN.NH_2 + H_2O$
Cyanamid

4) $3(CO.NH) = \left\{\begin{matrix}CN.OH^{*}\\CN.OH\\CN.NH\end{matrix}\right.$
Cyanursäure

5) $2(CO.NH) + CN.NH_2 = \left\{\begin{matrix}CH.NH_2{}^{*}\\CN.OH\\CN.OH\end{matrix}\right.$
Ammelid

6) $CO.NH + H_2O = CO_2{}^{*} + NH_3$

7) $CO_2 + 2NH_3 = NH_2.CO.O.NH_4{}^{*}$
Carbaminsaures Ammon.

Doch können von den auf der rechten Seite der vorstehenden Gleichungen aufgeführten Körpern nur die mit einem Sternchen bezeichneten direct nachgewiesen werden, während alle anderen nur vorübergehend auftreten.

Das wässrige Destillat von der Zersetzung des Ammelids enthält ausser Cyanamid noch einen Körper, dessen Silberverbindung sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Ammoniak leicht löslich ist, und sich demnach in der ammoniakalischen Mutterlauge des Silbercyamids vorfindet. Diese Lösung wurde über Schwefelsäure verdunstet, der theils amorphe, theils undeutlich krystallinische Rückstand in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst (hierbei

Digitized by Google

blieb etwas Cyansilber zurück, während eine kleine Menge Kohlensäure entwich), die Flüssigkeit filtrirt und erkalten gelassen. Sie erstarrte zu einem Brei haarfeiner glänzender Nadeln, welche nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salpetersäure gereinigt wurden. Dieselben sind in heissem Wasser ziemlich löslich, in kaltem etwas schwerer; die kalte Lösung erstarrt auf Zusatz von etwas Salpetersäure sofort zu einem Krystallbrei; sie enthalten kein Silber. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt ihre Lösung einen krystallinischen Niederschlag. Die silberhaltige Mutterlauge der Krystalle wurde mit Ammoniak genau ausgefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und hierauf durch verdünnte Salzsäure zersetzt; die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure gelöst wurde; die so erhaltene Lösung gab sowohl mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Oxalsäure krystallinische Niederschläge. Hiernach sind die erwähnten haarförmigen Krystalle nichts anderes als salpetersaures Melamin, was eine directe Vergleichung mit aus Melam erhaltenem Salz bestätigt. Ob das Melamin direct aus dem Ammelid neben Cyanamid entstanden war, oder erst später aus der Silberverbindung durch die Einwirkung der Salpetersäure, wage ich nicht zu entscheiden; hierüber müssen fernere Versuche Aufklärung geben. —

Geuther und Beilstein[1]) erhielten Cyanamid aus Natriumamid und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$2NaH_2N + CO_2 = CN.NH_2 + 2NaOH.$$

Zur Darstellung etwas grösserer Mengen von Cyanamid eignet sich von den bisher aufgeführten Methoden nur die mittelst Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Ammoniak; man erhält auf diese Weise das Cyanamid sehr rein, doch ist die Bereitung grösserer Quantitäten von Chlor- oder Bromcyan[2]) eine sehr lästige Aufgabe.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 93.
[2]) Dies. Journ. [2] 8, 327.

Digitized by Google

Ein viel bequemerer Weg ist dagegen der von Volhard[1]) angegebene; man soll nach ihm eine wässrige Lösung von Sulfoharnstoff mit geschlämmtem rothem Quecksilberoxyd zusammenreiben und schliesslich die filtrirte Lösung mit einer Spur Essigsäure versetzt auf dem Wasserbade eindampfen. Ich habe seinen Angaben nur wenig hinzuzufügen. Anstatt des rothen krystallinischen Oxyds, welches Volhard vorschreibt, kann man sich mit gutem Erfolge eines gefällten Oxyds bedienen, von welchem man, in Folge seiner weit grösseren Zertheilung, viel weniger gebraucht als von dem rothen Oxyd; man stellt es am besten nach folgender Methode dar. Zu einer siedenden Auflösung von Sublimat setzt man in kleinen Antheilen Natronlauge, so dass alles gefällte Oxyd sich sofort in schwarzes Oxychlorid umwandelt; durch Kochen mit einem Ueberschuss von Natronlauge wird dieses völlig zersetzt unter Abscheidung eines rothen Oxyds, welches dichter ist als das gewöhnliche gelbe. Durch öfter wiederholtes Auskochen mit Wasser in einer geräumigen Porzellanschale und nachfolgendes Auswaschen auf einem Filter wird es vollkommen von Alkali befreit und sodann als Brei aufgehoben. Zur Darstellung des Cyanamids verfährt man dann am besten in der Weise, dass man den Oxydbrei der Sulfoharnstofflösung allmählig zufügt, indem man von Zeit zu Zeit mit einem Pistill tüchtig umrührt. Im Anfang wird die Flüssigkeit trübe und setzt sich nicht klar ab, filtrirt auch nicht klar, gegen Ende der Operation aber, namentlich wenn man häufig und stark umgerührt hat, wird der Niederschlag von Schwefelquecksilber plötzlich dicht und senkt sich schnell zu Boden, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und wasserhell wird. Unmittelbar nach beendigter Operation enthält die Flüssigkeit nur Cyanamid; Dicyandiamid lässt sich vor dem Eindampfen nicht darin nachweisen, selbst wenn man mit gelbem gefälltem Oxyde gearbeitet hatte. Beim Eindampfen dagegen, auch der mit Essigsäure versetzten Lösung, bildet

[1]) Dies. Journ. [2] 9, 24.

Digitized by Google

sich stets etwas Dicyandiamid, namentlich wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hat, so dass man unter Umständen fast nur den polymeren Körper erhält. Welche Einflüsse hier bestimmend einwirken, habe ich noch nicht völlig feststellen können; es scheint aber, dass, sobald die Menge der anwesenden Essigsäure ein sehr geringes Quantum überschreitet, alsdann Dicyandiamid entsteht, namentlich bei starker Concentration der Flüssigkeit. Wenn man eine abgewogene Menge Sulfoharnstoff in siedendem Wasser und eine äquivalente Menge Quecksilberoxyd in Essigsäure löst, und beide Flüssigkeiten kochend vermischt, so wird aller Schwefel und alles Quecksilber ausgeschieden und das Filtrat enthält neben Essigsäure nur Cyanamid, kein Dicyandiamid. Dampft man aber ein, so erhält man keine Spur Cyanamid, dieses wandelt sich vielmehr völlig in sein Polymeres um. Am vortheilhaftesten scheint es zu sein, die Cyanamidlösung möglichst schnell auf ein kleines Volum einzudampfen und den letzten Rest Wasser unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu entfernen[1]). Das erhaltene rohe Cyanamid wird, um es zu reinigen, in Aether gelöst, von Dicyandiamid abfiltrirt und der Aether abdestillirt; der Rückstand erstarrt über Schwefelsäure vollkommen krystallinisch.

Die Reaction des Quecksilberoxyds auf den Sulfoharnstoff besteht in einer Desulfhydrirung[2]) desselben und geht vermuthlich in zwei Phasen vor sich:

1) $NH_2 . CS . NH_2 + HgO = NHg . CS . NH_2 + H_2O$
Sulfoharnstoff — Quecksilbersulfoharnstoff

2) $NHg . CS . NH_2 = HgS + CN . NH_2$.

Es ist sonst wenigstens sehr schwer einzusehen,

[1]) Auf diese Weise wurden bei einem Versuche aus 100 Grm. Sulfoharnstoff 42 Grm. aus Aether umkrystallisirtes Cyanamid erhalten.

[2]) Der Ausdruck „Entschwefelung" wird auf obigen Process mit demselben Rechte angewandt, mit welchem man die Bildung des Acetonitrils aus Acetamid als eine Sauerstoffentziehung, resp. Reduction bezeichnen würde. Der obige von mir gebrauchte Ausdruck scheint mir den Vorgang richtiger zu benennen.

Digitized by Google

warum eben Cyanamid und Wasser und nicht vielmehr Harnstoff entsteht; nach obiger Auffassung dagegen ist es ganz klar und selbstverständlich, dass der Körper $NHg.CS.NH_2$ in Quecksilbersulfid und Cyanamid zerfällt. Noch eine Beobachtung mag hier kurz erwähnt werden: wenn man zu einer Lösung von Sulfoharnstoff eine wässrige Lösung von Thalliumoxydulhydrat giebt, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich aber sehr bald in Schwefelthallium und Cyanamid zersetzt. Diese Reaction spricht entschieden zu Gunsten der oben geäusserten Ansicht.

Behufs der Darstellung des Cyanamids für die folgenden Versuche habe ich mich nur ganz im Anfange des Verfahrens von Cloëz und Cannizzaro bedient; nach Veröffentlichung der Methode von Volhard habe ich aber ausschliesslich nach dieser gearbeitet. Sie hat nur Einen Nachtheil: es ist nämlich ausserordentlich schwer, um nicht zu sagen unmöglich, das Cyanamid absolut rein zu erhalten. Dass sich das erhaltene Product bis auf einen kleinen Rückstand von Dicyandiamid und etwas flockigem Gerinnsel leicht und klar in Aether löst, ist nämlich durchaus nicht für seine Reinheit beweisend; versetzt man eine solche concentrirte klare ätherische Lösung mit noch mehr von demselben absoluten Aether, so trübt sie sich und lässt einen geringen flockigen Niederschlag fallen, und erst bei bedeutender Verdünnung wird durch weiteren Aetherzusatz keine Trübung mehr hervorgebracht. Dieser flockige Körper, der übrigens nur in geringer Menge auftritt, ist in Aether unlöslich, aber löslich in der concentrirten ätherischen Cyanamidlösung; seine Natur habe ich nicht näher festgestellt. Die geringen Verunreinigungen, welche also dem in Aether gelösten Cyanamid noch anhaften, üben übrigens keinen störenden Einfluss auf die nachstehend beschriebenen Reactionen aus, ich habe sie daher vernachlässigt; wenn durch längeres Aufbewahren ein Theil des Cyanamids in Dicyandiamid übergegangen war, so wurde dasselbe vor dem Gebrauche erst nochmals durch Auflösen in Aether davon befreit.

Digitized by Google

2. Eigenschaften des Cyanamids.

Dem bereits Bekannten habe ich über die physikalischen Eigenschaften des Cyanamids Folgendes hinzuzufügen. Es löst sich äusserst leicht in Wasser, und ist zerfliesslich; beim Verdunsten seiner wässrigen und auch ätherischen Lösung bleibt es zwar flüssig zurück, erstarrt aber sofort bei der Berührung mit einem spitzen Körper oder mit einem Krystall von Cyanamid selbst. In Alkohol und Aether ist es ebenfalls sehr leicht löslich, im Dampfe des letzteren zerfliesst es augenblicklich. Ferner löst es sich leicht in Monochloressigäther, sowie auch in Acetonitril; sehr wenig ist es dagegen in folgenden Flüssigkeiten löslich: Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aethylidenchlorid, Jodäthyl, Bromamyl und Benzol; im geschmolzenen Zustand lässt es sich nicht mit denselben mischen, aber beim Erkalten krystallisirt eine kleine Menge Cyanamid aus den genannten Lösungsmitteln heraus. Eine Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Benzol löst heiss ziemlich viel Cyanamid auf; beim Erkalten bilden sich aber zwei Flüssigkeitsschichten: eine obere von Benzol und eine untere von einer alkoholischen Lösung von Cyanamid. Ein Versuch, das letztere aus heissem Chloroform umzukrystallisiren, scheiterte an der allzugeringen Löslichkeit des Cyanamids in dieser Flüssigkeit. Destillirt man eine ätherische Lösung von Cyanamid auf dem Wasserbade ab, so enthält der übergegangene Aether merkliche Mengen von Cyanamid gelöst.

3. Verhalten des Cyanamids beim Erhitzen.

Cloëz und Cannizzaro, die Entdecker des Cyanamids, beschreiben das Verhalten desselben beim Erhitzen mit folgenden Worten[1]): „... vers 150°, la cyanamide présente un phénomène très-remarquable, elle se solidifie tout-à-coup en développant une grande quantité de chaleur.

[1]) Compt. rend. 32, 62.

Digitized by Google

La composition de la matière ainsi produite est la même que celle de la cyanamide, mais ses propriétés sont différentes; elle a tous les caractères de la mélamine, que l'on devrait, d'après ce nouveau mode de génération, considérer comme l'amide de l'acide cyanurique etc." Hiernach sollte man glauben, es fände beim Erhitzen des Cyanamids für sich eine einfache Polymerisirung desselben statt, allein wenn man den Versuch anstellt, so gewahrt man leicht, dass die Reaction eine sehr complicirte ist und einen anderen als den oben angegebenen Verlauf nimmt.

Wenn man Cyanamid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt in der That bei der von Cloëz und Cannizzaro angegebenen Temperatur plötzlich eine heftige, von bedeutender Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein; die ganze Menge des Cyanamids verwandelt sich unter einer Art Explosion in eine feste gelbbraune Masse; es bildet sich ein weisses krystallinisches Sublimat und gleichzeitig entweicht eine beträchtliche Menge Ammoniak. Schon aus diesem letzt erwähnten Umstande geht mit Sicherheit hervor, dass es sich hier nicht einfach um eine Polymerisirung handeln kann. Bringt man einige Gramm Cyanamid in eine zugeschmolzene Röhre und erhitzt diese einige Minuten in einem auf ca. 150° erwärmten Luftbade, so zeigt sich nach dem Herausnehmen die ganze innere Wandung der Röhre mit jener gelblichen Substanz überkleidet, der an manchen Stellen weisse Krystalle beigemengt sind. Oeffnet man nach dem völligen Erkalten die Röhre, so entweicht Ammoniakgas unter beträchtlichem Drucke. Um die weisse krystallinische Substanz rein zu erhalten, wurde geschmolzenes Cyanamid in einem nicht zu weiten Proberöhrchen mit so viel Sand gemengt, dass das Ganze eine krümelige Masse bildete, und hierauf vorsichtig stärker erhitzt; unter diesen Umständen geht die Reaction ganz ruhig von statten, und man erhält dicht oberhalb des Gemenges ein Sublimat von prächtigen Nadeln oder dickeren, schön ausgebildeten Säulchen. Versucht man diese Krystalle durch Erhitzen weiter zu treiben, so schmelzen dieselben zunächst zu einer farblosen

Digitized by Google

Flüssigkeit, welche bei noch stärkerem Erhitzen Gasbläschen entwickelt und sich theilweise verflüchtigt unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes. Hat man die Krystalle vorher isolirt und erhitzt sie in einem neuen Röhrchen, so bemerkt man bei der geschilderten Zersetzung ebenfalls eine Entwicklung von Ammoniak. (Man ersieht hieraus, dass die Bestimmung des bei der Zersetzung des Cyanamids gebildeten Ammoniaks zu keinem Resultate führen konnte, da die Menge dieses Gases verschieden sein musste je nach der Menge des gebildeten krystallinischen Körpers.) In Wasser sind die Krystalle ziemlich leicht löslich (doch werden sie schwierig benetzt), die Lösung reagirt neutral und giebt sich durch das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd unzweideutig als eine solche von Dicyandiamid zu erkennen. Diese Schlussfolgerung findet ihre vollkommene Bestätigung durch das Verhalten des reinen Dicyandiamids selbst beim Erhitzen: auch dieses schmilzt zunächst und giebt in höherer Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak ein krystallinisches Sublimat und einen festen gelben Rückstand. Genau dasselbe hat Haag[1]) beim Dicyandiamid beobachtet, nur hat er das krystallinische Sublimat nicht weiter untersucht.

Der feste Rückstand, welchen man beim Erhitzen des Cyanamids erhält, zeigt etwas verschiedene Farbe je nach der Stärke und Dauer des Erhitzens; je länger dieses anhielt, desto mehr spielt sie in's Bräunliche; das Pulver ist immer hellgelb. Beim Kochen mit Wasser löst es sich nicht auf, doch werden ihm hierdurch immer kleine Mengen von Melamin entzogen. Die heiss filtrirte wässrige Lösung setzt beim Erkalten einen flockigen, undeutlich krystallinischen Niederschlag ab; wird dieselbe auf dem Wasserbade längere Zeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure digerirt, filtrirt und nöthigenfalls etwas eingedampft, so krystallisirt schwefelsaures Melamin in feinen Nadeln beim Erkalten aus. Dieselben wurden aus heissem Wasser

[1]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 21.

Digitized by Google

umkrystallisirt, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1) 0,2121 Grm. Substanz wurden ca. 30 Stunden lang auf 120°, zuletzt 140° erhitzt und verloren hierbei: 0,0185 Grm. = 8,72 % H_2O.

2) 0,1592 Grm. Substanz in siedendem Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt, gaben: 0,0957 Grm. $BaSO_4$ = 0,0329 Grm. SO_3 = 20,66 %.

Die Formel:

$(C_3N_6H_6)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ verlangt: 9,33 % H_2O und 20,72 % SO_3.

Da ich in der Literatur keine Analyse von schwefelsaurem Melamin fand, so stellte ich mir dieses Salz aus reinem Melamin (nach Liebig aus Melam bereitet) dar, und analysirte sowohl das kalt gefällte, als auch das aus heissem Wasser umkrystallisirte Salz, in beiden Fällen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

3) 0,2315 Grm. kalt gefälltes Salz verloren bei 115° 0,0175 Grm. = 7,55 % H_2O und gaben: 0,1385 Grm. $BaSO_4$ = 0,0476 Grm. = 20,59 % SO_3.

4) 0,2720 Grm. aus heissem Wasser krystallisirtes Salz verloren bei 125°, zuletzt mehrere Stunden bei 180° getrocknet: 0,0205 Grm. = 7,53 % H_2O, und gaben: 0,1675 Grm. $BaSO_4$ = 0,0575 Grm. = 21,14 % SO_3.

$(C_3N_6H_6)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$:	I.	II.	III.	IV.
SO_3 : 20,75	—	20,66	20,59	21,14
H_2O: 9,33	8,72	—	7,55	7,53.

Ein Theil des Krystallwassers scheint mit besonderer Hartnäckigkeit zurückgehalten zu werden und erklärt sich hieraus die mangelhafte Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe; jedenfalls zeigt die Menge der erhaltenen Schwefelsäure zur Genüge, dass dem Salze die oben angenommene Formel zukommt.

In verdünnter kochender Salzsäure löst sich der gelbliche Körper nur sehr wenig auf; die Lösung setzt beim Erkalten mikroskopische Nädelchen ab. In conc. Natronlauge löst er sich dagegen nach längerem Kochen vollständig auf; zu einem gewissen Zeitpunkte erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von haarfeinen

Digitized by Google

glänzenden Krystallnadeln, ähnlich den cyamelursauren Alkalien von Henneberg. Diese Reaction deutete auf einen Gehalt der Substanz an Mellon, und um dieses sicher nachzuweisen, wurde folgendermaassen verfahren. Eine gewisse Menge des gelblichen Körpers, welcher zur Entfernung von Dicyandiamid noch ziemlich stark erhitzt und sodann mit Alkohol von ca. 50 % ausgezogen worden war, wurde durch Kochen mit starker Kalilauge vollständig gelöst; die Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und nach dem Eindampfen mit Essigsäure stark angesäuert. Der Niederschlag wurde absitzen gelassen und abfiltrirt; im Filtrate konnte kein Melamin nachgewiesen werden; es war, wenn es sich vielleicht auch anfangs gebildet hatte, während des anhaltenden Kochens mit der starken Kalilauge vermuthlich zersetzt worden. Der ausgewaschene Niederschlag wurde als Brei mit festem Kalihydrat versetzt; zunächst fand vollständige Lösung statt, auf Zusatz von mehr Kali schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach dem Decantiren der alkalischen Mutterlauge auf einer Gypsplatte getrocknet wurde. Hierauf wurde er unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in Wasser gelöst, filtrirt und durch das gleiche Volum Alkohol ausgefällt; der krystallinische Niederschlag wurde mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene Salz stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem cyamelursauren Kali von Henneberg überein; aus Wasser umkrystallisirt erschien es in feinen seideglänzenden Nadeln. Die wässrige Lösung reagirte stark alkalisch und gab (verdünnt) mit Chlorbaryum heiss versetzt einen anfangs flockigen weissen Niederschlag, der sich aber sehr bald in feine Nädelchen verwandelte; mit verdünnter Salzsäure wurde ein weisser amorpher Niederschlag erhalten. Die oben erwähnte alkalische Mutterlauge des cyamelursauren Kalis gab mit Essigsäure versetzt einen voluminösen weissen Niederschlag, der in Salzsäure löslich war und in seinem Aeussern ganz mit Ammelin übereinstimmte. Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass in dem gelben Körper Mellon, wenn auch

Digitized by Google

nur in geringer Menge, enthalten war; dasselbe giebt nach Henneberg[1]) beim Kochen mit Kalilauge cyamelursaures Kali und Ammelin, welches letztere bei fortgesetztem Kochen unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Ammelid resp. Cyanursäure noch weiter zersetzt wird:

$$\underset{\text{Mellon}}{3C_6N_8} + 8H_2O = \underset{\text{Cyamelursäure}}{2C_6N_7H_3O_3} + \underset{\text{Ammelin.}}{2C_3N_5H_5O}$$

In conc. Schwefelsäure löst sich der gelbe Körper reichlich und unter Erhitzung auf, die Lösung giebt mit Wasser einen krystallinischen Niederschlag. Es zeigt demnach der beim Erhitzen des Cyanamids bleibende gelbliche Rückstand alle Eigenschaften des Liebig'schen Melams, und es war dies auch zu erwarten, da ja Liebig sein Melam durch Erhitzen von Rhodankalium mit Salmiak erhalten hatte, also im Grunde genommen, wie wir aus Volhard's Untersuchungen wissen, auf dem nämlichen Wege, auf dem ich diesen Rückstand dargestellt hatte. Liebig giebt dem Melam die Formel: $C_6N_{11}H_9$, also $= 3C_2N_4H_4 - NH_3$; die beobachtete starke Ammoniakentwicklung bei der Zersetzung des Cyanamids spricht sehr zu Gunsten dieser Annahme. Die Bildung des Melams und des Mellons aus Cyanamid, resp. aus Dicyandiamid würde sich demnach durch folgende Gleichungen interpretiren lassen:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{2CN_2H_2} = \underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2N_4H_4}$$

$$3C_2N_4H_4 = \left.\begin{matrix} C_3N_5H_4 \\ C_3N_5H_4 \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_3$$

Melam

$$C_6N_{11}H_9 = C_6N_8 + 3NH_3$$

Mellon.

Das Melam steht zum Melamin in demselben Verhältnisse wie Diäthylamin zu Aethylamin; ist Melamin als

[1]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 228.

Digitized by Google

ein primäres Amin: $(C_3N_5H_4)H_2N$ aufzufassen, so ist das Melam das zugehörige secundäre Amin: $(C_3N_5H_4)_2HN$. Für diese Ansicht spricht zunächst die einsäurige Natur des Melamins, sodann namentlich die Spaltung des Melams beim Kochen mit Kalilauge in Melamin und Ammelin:

$$\underset{\text{Melam}}{(C_3N_5H_4)_2HN} + KOH = \underset{\text{Melamin}}{(C_3N_5H_4)H_2N} + \underset{\text{Ammelinkali}}{(C_3N_5H_4)OK},$$

so wie die von Volhard[1]) beobachtete Umwandlung desselben in Melamin durch Erhitzen mit Ammoniak auf ca. 150°:

$$(C_3N_5H_4)_2HN + H_3N = 2\big((C_3N_5H_4)H_2N\big).$$

Erhitzt man Cyanamid nicht für sich, sondern in ätherischer Lösung auf 150°, so geht die Polymerisirung langsam von statten; nach Verlauf einiger Stunden ist indessen alles Cyanamid aus der Lösung verschwunden und an seiner Stelle ist Dicyandiamid auskrystallisirt, welches mit Silberlösung die so charakteristischen Nadeln giebt. Melamin und Melam bilden sich unter diesen Umständen nicht, das Dicyandiamid ist vielmehr das einzige Product bis auf eine ganz geringe Menge eines weissen flockigen Körpers, vermuthlich desselben, welcher schon im angewandten Cyanamid enthalten war.

Aus den bei der Zersetzung des Cyanamids beobachteten Thatsachen geht demnach hervor, dass sich dasselbe zunächst in Dicyandiamid verwandelt, welches zum Theil unverändert sublimirt, zum Theil selbst wieder in Folge der bedeutenden Wärmeentwicklung zerfällt in Melam und Ammoniak. Melamin bildet sich hierbei nicht, sein Auftreten in den wässrigen etc. Auszügen des Melams ist vielmehr einer Spaltung dieses letzteren unter Aufnahme der Elemente des Wassers zuzuschreiben.

4. Metallderivate des Cyanamids.

Geuther und Beilstein[2]) fanden zuerst, dass sich aus dem Cyanamid eine gelbe Silber- und eine braun-

[1]) Dies. Journ. [2] **9**, 24.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 93.

Digitized by Google

schwarze Kupferverbindung darstellen lasse. In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich angegeben, dass sich auch eine entsprechende Bleiverbindung mit Leichtigkeit erhalten lasse, und ich habe seitdem gefunden, dass auch Natrium und Kalium an Stelle von Wasserstoff in das Cyanamid eintreten können.

Silbercyamid. Man erhält diese Verbindung, indem man eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer wässrigen Cyanamidlösung vermischt. Es entsteht sofort ein amorpher hochgelber Niederschlag, während die Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt, da Salpetersäure frei wird. Der Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, deshalb muss man, wenn bei seiner Bereitung alles Cyanamid durch Silber gefällt werden soll, die freiwerdende Säure durch Ammoniak neutralisiren. In verdünntem Ammoniak ist derselbe bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich; erhitzt man ihn aber damit zum Sieden und lässt die filtrirte Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt er theilweise in mikroskopischen, durchsichtigen, gelben Nädelchen aus, während ein anderer Theil des Cyanamids in Dicyandiamid übergeht. In einem Röhrchen erhitzt färbt er sich zunächst grünlich und verpufft bei höherer Temperatur ziemlich stark unter Ausstossung weisser, nach Cyan riechender Dämpfe und Hinterlassung eines grauen Pulvers, welches sich nicht völlig in Salpetersäure löst. Die Analyse des Silbercyamids ergiebt stets weniger Silber, als der Formel Ag_2CyN entspricht; so fand ich in der aus Harnstoff dargestellten Verbindung 80,6 und 81,6 % Ag; Geuther und Beilstein fanden 81,34 — 81,68 % Ag; E. Mulder fand 82,9 % Ag anstatt 84,3 %, welche die angenommene Formel Ag_2CyN verlangt. Dennoch unterliegt es wohl keinem Zweifel (s. auch unten bei Natriumcyamid), dass die Verbindung wirklich die Zusammensetzung Ag_2CyN besitzt, da die Formel AgHCyN nur 72,5 % Ag erfordert. Die Ansicht von Mulder, dass die Verbindung immer etwas

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 330.

Digitized by Google

Silberdicyandiamid beigemengt sei, ist jedenfalls richtig, da bei der Verbrennung stets ein geringer Wasserstoffgehalt gefunden wird. Was endlich den Umstand anlangt, dass die vollständige Analyse stets einen ziemlich beträchtlichen Verlust ergeben hat, so erklärt sich derselbe daraus, dass das nach der Verpuffung zurückbleibende Silber nicht rein ist, sondern Kohlenstoff und Stickstoff enthält. Die Zersetzung erfolgt vermuthlich zunächst nach der Gleichung:

$$Ag_2CyN = Ag + AgCy + N,$$

und das gebildete Cyansilber zerlegt sich sodann in Silber und Cyan unter Zurücklassung von Paracyansilber. Hiernach müsste der Ausfall bei den Analysen die Zahlen für Kohlenstoff und Stickstoff treffen; und in der That, wenn man annimmt, der Wasserstoff sei als Dicyandiamidsilber: $C_2N_4H_3Ag$ in der Substanz enthalten, und berechnet aus dem Wasserstoffgehalt den Kohlenstoff und Stickstoff, so findet man, dass diese durch die Rechnung geforderten Zahlen höher sind, als die durch die Analyse gefundenen.

Kupfercyamid. In einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd erzeugt Cyanamid einen braunschwarzen amorphen Niederschlag, welcher sich sowohl in verdünnten Säuren als auch in Ammoniak leicht löst. Aus letzterer Lösung fällt er beim Stehen an der Luft in undeutlich krystallinischen kugeligen Aggregaten heraus. In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür bringt Cyanamid einen weissen Niederschlag hervor, welcher sich bei Zutritt der Luft leicht schwärzt.

Bleicyamid.[1]) Cyanamid fällt weder das neutrale, noch das basisch essigsaure Bleioxyd; es entsteht aber sofort ein Niederschlag, wenn man noch einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Derselbe ist anfangs weissgelb, amorph und grobflockig; er wird indessen sehr schnell citrongelb und krystallinisch; in verdünnten Bleilösungen entsteht er oft erst nach einiger Zeit beim Reiben mit einem Glas-

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 330.

Digitized by Google

stabe und tritt dann in gelben mikroskopischen Nädelchen krystallisirt auf. Getrocknet bildet er glänzende gelbe Schüppchen, ähnlich dem Jodblei, nur etwas heller von Farbe. Er ist in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure, leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder ausgefällt; in Wasser ist er unlöslich. So leicht er von solchen Säuren aufgenommen wird, welche leicht lösliche Bleisalze zu erzeugen im Stande sind, so widerstandsfähig zeigt er sich gegen die Einwirkung anderer Säuren. Verdünnte Salpetersäure löst ihn leicht auf, conc. Säure von 1,4 spec. Gew. dagegen nicht, zersetzt ihn aber auch nur sehr langsam, was daraus hervorgeht, dass er seine gelbe Farbe lange beibehält. Verdünnte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen findet allmählige Zersetzung statt. Conc. Schwefelsäure dagegen entwickelt sofort unter Zischen weisse Dämpfe, indessen wird die Zersetzung erst beim Erwärmen vollständig. Für sich erhitzt färbt sich die Verbindung vorübergehend roth; in höherer Temperatur schmilzt sie unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Blei, so wie Bildung einer weissen Masse. Die Analyse der bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

1) 0,4040 Grm. Substanz wurden in einem Porcellantiegel mit Wasser angefeuchtet und destillirte conc. Schwefelsäure zugefügt, hierauf zunächst im Wasserbade, zuletzt über freiem Feuer langsam erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen war. Erhalten wurden: 0,4905 Grm. $PbSO_4$ = 0,3351 Grm. = 82,94 % Pb.

2) 0,3730 Grm. Substanz auf gleiche Weise behandelt lieferten: 0.4540 Grm. $PbSO_4$ = 0,3101 Grm. = 83,14 % Pb.

3) 0,2510 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten: 15,91 CC.N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,0262968 Grm. = 10,48 % N.

	Ber.	I.	II.	III.
Pb = 207	83,80	82,94	83,14	—
C = 12	4,86	—	—	—
N_2 = 28	11,34	—	—	10,48
247	100,00			

Digitized by Google

Die Substanz für die Analyse 1) war bei Ueberschuss von Cyanamid, die für Analyse 2) bei Ueberschuss von Bleisalz gefällt worden. Beide Präparate enthielten eine geringe Menge kohlensaures Bleioxyd.

Thalliumoxydullösung wird durch Cyanamid nicht gefällt.

Quecksilberchloridlösung giebt mit Cyanamid einen geringen weissen Niederschlag, dessen Menge durch Zusatz von Kalilauge vermehrt wird.

Natriumcyamid. Wässrige Alkalien bringen in Cyanamidlösung keine Niederschläge hervor. Trägt man metallisches Natrium in eine ätherische Lösung von Cyanamid ein, so findet eine langsame Wasserstoffentwicklung statt; das Metall bedeckt sich mit einer weissen Kruste und verwandelt sich allmählig ganz in eine weisse, in Alkohol schwer, in Wasser aber leicht lösliche Masse. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Silber-, Kupfer- und Bleilösungen die charakteristischen oben beschriebenen Niederschläge. Leichter erhält man die in Rede stehende Verbindung, wenn man zu einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol eine eben solche Lösung von Natriumalkoholat giebt; man verfährt dabei zweckmässig auf folgende Weise. Man löst 2 Theile Cyanamid in absolutem Alkohol und eben so 1 Theil von der Rinde befreites Natrium in etwa 15 Theilen absoluten Alkohols; nachdem letztere Lösung wieder erkaltet ist, fügt man unter stetigem Umschwenken die Cyanamidlösung in kleinen Antheilen hinzu. Es entsteht zunächst ein voluminöser flockiger Niederschlag, der sich jedoch sehr bald in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Nachdem alles Cyanamid zugesetzt worden ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum wasserfreien Aethers, schüttelt tüchtig um und lässt absitzen. Hierauf filtrirt man den Niederschlag rasch ab, wäscht erst ein paar Mal mit einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers, schliesslich mit reinem Aether und trocknet schnell unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Setzt man die Lösung des Cyanamids nicht in kleinen Portionen,

Digitized by Google

sondern gleich auf einmal zu dem Natriumalkoholat, so erwärmt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein schweres öliges Liquidum aus, welches nach und nach zu einem festen Krystallkuchen oder bei anhaltendem Schütteln zu einem bröckligen Pulver erstarrt. Während des Filtrirens und Auswaschens ist der Zutritt der Feuchtigkeit der Luft möglichst zu vermeiden; ein geringer Gehalt des Cyanamids an Dicyandiamid schadet nicht, da dessen alkoholische Lösung durch Natriumalkoholat nicht gefällt wird. Auf die beschriebene Art und Weise bereitet stellt die Verbindung ein sehr lockeres fein krystallinisches weisses Pulver dar, welches sehr stäubt; es ist in Wasser sehr leicht und unter starker Erhitzung löslich, die Löslichkeitsverhältnisse für Alkohol und Aether ergeben sich aus der Methode der Darstellung. An der Luft zieht es äusserst rasch Feuchtigkeit und Kohlensäure an, und backt dabei etwas zusammen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, entwickelt sodann Ammoniak, später Stickgas und hinterlässt einen Rückstand, welcher viel Cyannatrium (durch die Reaction mit Eisenoxyduloxyd nachgewiesen) enthält:

$$3\,NaHCyN = 3\,NaCy + H_3N + N_2.$$
Natriumcyamid Cyannatrium

Die wässrige Lösung des Natriumcyamids zeigt die Reactionen des Cyanamids; ihr Verhalten gegen Silberlösung ist sehr charakteristisch und giebt vollkommenen Aufschluss sowohl über die Zusammensetzung der Natriumverbindung selbst, als auch über die des Silbercyamids. Fügt man nämlich zu einer neutral reagirenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine alkalisch reagirende Lösung von Natriumcyamid, so entsteht der bekannte hochgelbe Niederschlag von Silbercyamid und die Flüssigkeit nimmt stark saure Reaction an. Dies kann aber nur dann eintreten, wenn in der Natriumverbindung nur 1 Atom Natrium enthalten ist, in der Silberverbindung dagegen 2 Atome Silber, denn unter diesen Umständen muss während der Reaction Salpetersäure frei werden:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Natriumcyamid}}{NaHCyN} + 2\,AgNO_3 = \underset{\text{Silbercyamid}}{Ag_2CyN} + NaNO_3 + HNO_3.$$

Es findet hier offenbar ein ähnliches Verhalten statt, wie zwischen dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron (Na_2HPO_4) und salpetersaurem Silberoxyd, bei deren gegenseitiger Zersetzung bekanntlich ebenfalls Salpetersäure frei wird.

Die Bildung des Natriumcyamids vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$CyH_2N + Na\,.\,O\,.\,C_2H_5 = \underset{\text{Natriumcyamid}}{NaHCyN} + H\,.\,O\,.\,C_2H_5.$$

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate:

1) 0,3120 Grm. Substanz wurden in einem langhalsigen Kolben in Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und durch auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleiteten Untersalpetersäuredampf zersetzt. Derselbe wurde beim Umschwenken sehr rasch unter Aufschäumen absorbirt. Als keine Einwirkung mehr zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit einige Zeit zum Sieden erhitzt, eingedampft und das rückständige schwefelsaure Natron nach dem Glühen gewogen. Erhalten wurden: 0,3437 Grm. Na_2SO_4 = 0,11134 Grm. Na = 35,68 %.

2) 0,0867 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 22,94 CC. N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,037907 Grm. N = 43,72 %.

	Ber.	I.	II.
Na = 23	35,94	35,68	—
H = 1	1,56	—	—
C = 12	18,75	—	—
N_2 = 28	43,75	—	43,72
64	100,00		

Es gelang nicht, durch Anwendung eines Ueberschusses von Natriumalkoholat die Verbindung Na_2CyN darzustellen; auch unter diesen Umständen wurde der soeben beschriebene Körper erhalten.

Ein analoges Kaliumcyamid existirt ebenfalls, doch habe ich es nicht näher untersucht. Eine alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat wird durch Cyanamid nicht direct gefällt; auf Zusatz von absolutem Aether entsteht

Digitized by Google

dagegen ein anfangs öliger Niederschlag, welcher bald krystallinisch erstarrt und zwar unter Wärmeentwicklung. Er ist leicht in Wasser löslich und seine Lösung verhält sich gegen Silbersalze ganz genau so wie die Natriumverbindung; es entsteht ein gelber Niederschlag und die Flüssigkeit wird sauer. Hieraus geht zur Evidenz hervor, dass die Formel der Verbindung KHCyN ist.

Bariumcyamid entsteht, wenn man zu einer Lösung von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol eine methylalkoholische Lösung von Cyanamid giebt; man erhält einen amorphen flockigen Niederschlag, dessen wässrige Lösung die Reactionen des Cyanamids zeigt.

5. Salze des Cyanamids.

Cloëz und Cannizzaro[1]) geben an, sie hätten Salze des Cyanamids dargestellt, allein ich habe weder über die Darstellung und Eigenschaften, noch über die Zusammensetzung dieser Verbindungen eine Angabe von ihnen finden können. Später hat E. Baumann[2]) das Verhalten des Cyanamids gegen wässrige Säuren untersucht, aber keine Salze auf diese Weise erhalten. Das Cyanamid verbindet sich unter diesen Umständen nicht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, sondern es geht unter dem Einflusse derselben meist in Dicyandiamid, resp. Harnstoff über; durch conc. Schwefelsäure wird es in Ammelid und schwefelsaures Ammon verwandelt. Für diese letztere Reaction giebt Baumann folgende Gleichung:

$$6\,CN_2H_2 + 3\,H_2O + 3\,H_2SO_4 = \underset{\text{Ammelid}}{C_6H_9N_9O_3} + 3\,(NH_4)HSO_4.$$

Nimmt man für das Ammelid die wahrscheinlichere Formel $C_3N_4H_4O_2$ an, so erhält man folgende Gleichung:

$$3\,CN_2H_2 + 2\,H_2O + 2\,H_2SO_4 = C_3N_4H_4O_2 + 2\,(NH_4)HSO_4.$$

---

[1]) Compt. rend. **32**, 62.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1371.

Digitized by Google

In einer Mittheilung: „über eine neue Bildungsweise des Trimethylphosphins“ [1]) habe ich kurz angeführt, dass es mir gelungen sei, wirkliche Salze des Cyanamids, z. B. $CyNH_2.2HCl$, darzustellen, deren Beschreibung ich mir für später vorbehielte. Ich darf daher wohl die Priorität der Entdeckung dieser Verbindung gegenüber Herrn E. Mulder in Anspruch nehmen, welcher dieselbe neuerdings kurz beschreibt. [2]) Ich theile im Folgenden meine Resultate ausführlich mit.

Salzsaures Cyanamid. Behufs der Darstellung dieser interessanten Verbindung leitet man in eine absolut ätherische Lösung von Cyanamid trocknes Chlorwasserstoffgas ein; es entsteht sofort ein äusserst copiöser weisser krystallinischer Niederschlag, während das Salzsäuregas vollkommen absorbirt wird. Um einer Verstopfung der Zuleitungsröhre vorzubeugen, ist es gut, dieselbe sehr weit zu nehmen und mit einem Glasstabe zu versehen, mit Hülfe dessen man sie reinigen kann, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen. Man leitet so lange Gas ein, bis dasselbe unabsorbirt zu entweichen beginnt, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht denselben ein paar Mal mit absolutem Aether und trocknet ihn schliesslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. So bereitet stellt die Verbindung ein sehr voluminöses lockeres weisses Pulver dar, welches sehr stäubt und ziemlich stark zum Niesen reizt. Es ist luftbeständig, in Wasser äusserst leicht löslich, die Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft oder über Schwefelsäure die ursprüngliche Verbindung in grossen blättrigen Krystallen. Mit Platinchlorid und Goldchlorid konnten keine Doppelsalze erhalten werden. In Aether ist die Verbindung fast absolut unlöslich, in wasserfreiem Alkohol ist sie ziemlich schwer löslich, leichter beim Erhitzen und krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen Wärzchen wieder heraus. Die wässrige Lösung giebt mit Silbersalzen zunächst einen

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 180.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1635.

Digitized by Google

Niederschlag von Chlorsilber, auf Zusatz von Ammoniak einen solchen von gelbem Silbercyamid; mit Kupfersalzen und Ammoniak erhält man den beschriebenen braunschwarzen Niederschlag. Es kann also kein Zweifel obwalten, dass die Verbindung wirklich Salzsäure und Cyanamid enthält. Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2857 Grm. Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd auf 200° erhitzt gaben: 0,6840 Grm. AgCl und 0,0151 Grm. Ag = 0,1742 Grm. Cl = 60,97 %.
2) 0,3750 Grm. Substanz ebenso behandelt lieferten: 0,8995 Grm. AgCl und 0,0195 Grm. Ag = 0,22893 Grm. Cl = 61,05 %.
3) 0,1866 Grm. Substanz ebenso behandelt ergaben: 0,4518 Grm. AgCl und 0,0058 Grm. Ag = 0,1137 Grm. Cl = 60,94 %.
4) 0,3429 Grm. Substanz ebenso behandelt ergaben: 0,8375 Grm. AgCl und 0,0057 Grm. Ag = 0,2090 Grm. Cl = 60,95 %.
5) 0,1995 Grm. Substanz in Wasser gelöst, verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt etc. gaben: 0,4857 Grm. AgCl und 0,0028 Grm. Ag = 0,1211 Grm. Cl = 60,7 %.
6) 0,2007 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf einem bei 120° getrockneten, gewogenen Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 120° gewogen. Erhalten wurden: 0,4405 Grm. Ag_2CyN = 0,07227 Grm. $CyNH_2$ = 36,01 %.

	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$CyNH_2$: 42	36,52	—	—	—	—	—	36,01
H_2 : 2	1,74	—	—	—	—	—	—
Cl_2 : 71	61,74	60,97	61,05	60,94	60,95	60,70	—
115	100,00						

Aus den mitgetheilten Analysen geht unzweifelhaft hervor, dass sich ein Mol. Cyanamid mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu dieser Verbindung vereinigt hat.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, entwickelt Ströme von Chlorwasserstoff und hinterlässt schliesslich einen gelblichen Rückstand ähnlich dem aus Cyanamid erhaltenen. Lässt man die Zersetzung bei 160—170° vor sich gehen, so schmilzt der Körper nicht und der Rückstand stellt eine gelbliche etwas gehärtete Masse dar,

Digitized by Google

welche sich zum grössten Theile in kaltem Wasser löst; diese Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure einen starken Niederschlag, enthält also wohl Melamin. Der in kaltem Wasser ungelöst gebliebene Theil löst sich in heissem Wasser; die Lösung erstarrt mit Ammoniak zur steifen Gallerte.

Die Zusammensetzung des salzsauren Cyanamids ist sehr merkwürdig; nach Analogie anderer Amide, resp. Aminbasen hätte man erwarten sollen, dass das Cyanamid sich nur mit 1 Mol. Chlorwasserstoff verbinden würde. Mulder meint, die Verbindung sei entweder aufzufassen als $C\left\{\begin{matrix}NH_2Cl\\NH_2Cl\end{matrix}\right.$ oder als Chlorharnstoff: $NH_2.CCl_2.NH_2$, indessen bringt er für keine der beiden Anschauungsweisen einen Beweis bei. Wie ich weiter unten zeigen werde, lässt sich aus Cyanamid leicht Cyansilber darstellen, und in diesem Umstande liegt jedenfalls ein bündiger Beweis dafür, dass dem Cyanamid die Formel $CN.NH_2$ zukommt. Man hat sich die Constitution des salzsauren Cyanamids einfach in der Weise vorzustellen, dass 1 Mol. HCl von der Cyangruppe gebunden wird, indem der Stickstoff derselben fünfwerthig wirkt, während das andere Mol. HCl mit der Amidgruppe in Verbindung tritt:

$(HClNC)NH_3Cl$. Das Salz ist also ein Analogon der Verbindung von Cyansäure mit Chlorwasserstoff: $(HClNC)OH$ (oder: $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N.HCl$), welche von Wöhler entdeckt und beschrieben ist. Um darüber in's Klare zu kommen, ob die Verbindung als Chlorharnstoff aufzufassen sei, habe ich mannichfache Versuche angestellt, deren Resultate jedoch für diese Ansicht nicht günstig ausgefallen sind. Ein Chlorharnstoff: $NH_2.CCl_2.NH_2$ müsste ohne Zweifel leicht in Harnstoff überzuführen sein, durch Substitution von O an Stelle von Cl_2. Zu diesem Zwecke habe ich eine alkoholische Lösung von salzsaurem Cyanamid mit trocknem Quecksilberoxyd behandelt. Dieses löst sich mit Leichtigkeit auf und beim Verdampfen der Lösung erhält man grosse Krystalle neben etwas einer

Digitized by Google

flockigen und schmierigen Masse. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung leicht rein in schönen grossen Krystallen, oder als strahlig krystallinische Masse. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt ziemlich schwer, aber sehr schön bei langsamem Verdunsten dieser Lösung. Eine Quecksilberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,7515 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure angesäuert und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt; der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 120° gewogen; es wurden erhalten: 0,4720 Grm. HgS = 0,4069 Grm. Hg = 54,14 %. Die Formel: $CyNH_2 . HgCl_2 + 3H_2O$ verlangt: 54,49 %.

Die alkoholische ursprüngliche Lösung der Verbinduug gab mit alkoholischer Oxalsäurelösung keinen Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff, es hatte demnach keine Umwandlung des Cyanamids in diesen Körper stattgefunden. Ferner war es denkbar, dass, wenn salzsaures Cyanamid = Chlorharnstoff ist, durch Einwirkung desselben auf Natrium-, resp. Silbercyamid : Melamin, resp. Dicyandiamid entstehen könnte, indessen bildete sich bei den betreffenden Versuchen stets nur das gewöhnliche Cyanamid wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die genannten Metallcyamide: Melamin oder Dicyandiamid konnten nicht nachgewiesen werden.

Bromwasserstoffsaures Cyanamid. Diese Verbindung wurde auf ähnliche Weise dargestellt wie die soeben beschriebene. Sie ist dem salzsauren Cyanamid äusserst ähnlich, krystallinisch, weiss, in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Silber- und Kupferlösung auf Zusatz von etwas Ammoniak die für Cyanamid charakteristischen Reactionen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,5895 Grm. Substanz gaben in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt: 1,0440 Grm. $AgBr$ und 0,0040 Grm. Ag = 0,4496 Grm. Br = 76,27 %.

Die Formel $CyNH_2 . 2HBr$ verlangt: 78,43 % Br. Vermuthlich enthielt die Verbindung ein wenig eines po-

Digitized by Google

lymeren Cyanamids, herrührend von einer polymerisirenden Wirkung des Bromwasserstoffs. (In wässriger Lösung zeigen sich ähnliche Verhältnisse; während Salzsäure nur schwach in dieser Richtung auf Cyanamid wirkt, wird dasselbe durch conc. Jodwasserstoffsäure augenblicklich in eine weisse porcellanartige Masse verwandelt.)

Salpetersaures Cyanamid. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein trockner Luftstrom zunächst durch Salpetersäurehydrat und dann durch eine ätherische Lösung von Cyanamid geleitet; es entstand kein Niederschlag, eben so wenig, als sodann eine ätherische Lösung von Salpetersäurehydrat zur Cyanamidlösung hinzugefügt wurde. Die gemischte Lösung wurde nunmehr mit Hülfe eines raschen trocknen Luftstromes verdampft; es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, dessen wässrige Lösung noch die Reactionen auf Cyanamid gab. Die Verbindung ist indessen äusserst unbeständig und schon nach kurzer Zeit lässt sich kein Cyanamid mehr darin nachweisen, an welchem Umstande auch die Analyse scheiterte.

6. Verhalten des Cyanamids gegen Wasserstoff in statu nascendi.

Wenn dem Cyanamid die Formel $CyNH_2$ zukommt, so lässt sich erwarten, dass durch nascirenden Wasserstoff eine Spaltung eintreten werde in Cyanwasserstoff und Ammoniak, von denen der erstere sofort weiter in Methylamin umgewandelt werden kann; die andere jetzt gebräuchlichere Formel: $C\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right.$ dagegen macht es wahrscheinlicher, dass sich das Cyanamid einfach durch Aufnahme von 2 Mol. H_2 in Methylendiamin umwandeln werde. Die Gleichungen, nach denen die betreffenden Reactionen verlaufen müssten, sind folgende:

1) $CyNH_2 + H_2 = CyH + NH_3$ und $CyH + 2H_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$

Methylamin

Digitized by Google

1) $C\begin{cases} NH \\ NH \end{cases} + 2H_2 = CH_2\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$

Methylendiamin.

Der Versuch wurde auf folgende Weise angestellt. In einem Kolben wurde granulirtes Zink mit etwas Wasser übergossen und eine concentrirte wässrige Lösung von Cyanamid hinzugefügt; da so noch keine Einwirkung erfolgte, wurde nach und nach Salzsäure in kleinen Portionen zugesetzt, so dass eine schwache Wasserstoffentwicklung eintrat. Die Einwirkung ist eine äusserst träge; der Versuch wurde etwa acht Tage lang fortgesetzt, aber selbst nach Ablauf dieser Zeit war noch sehr viel unverändertes Cyanamid in der Flüssigkeit enthalten. Da indessen die Lösung allmählig durch den fortwährenden Säurezusatz ziemlich verdünnt geworden war, so wurde der Versuch abgebrochen und die Flüssigkeit zunächst mit so viel conc. Natronlauge versetzt, dass der entstehende Niederschlag von Zinkoxydhydrat sich völlig wieder auflöste; hierauf wurde zum Sieden erhitzt und das entweichende Methylamin und Ammoniak in Salzsäure aufgefangen. Nachdem die Entwicklung alkalischer Dämpfe aufgehört hatte, wurde die saure Lösung aus dem Absorptionsapparate auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand, welcher sehr viel Salmiak enthielt, wurde drei Mal mit absolutem Alkohol ausgekocht, filtrirt und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft. Die hierbei erhaltene, ebenfalls noch salmiakhaltige Masse wurde nunmehr kalt mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung filtrirt und eingedampft, und dieses Verfahren mit dem jetzt bleibenden Rückstande nochmals unter Anwendung ganz wasserfreien Alkohols wiederholt. Als diese Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wurde, hinterblieb eine Salzmasse, deren wässrige Lösung mit Platinchlorid ein in schön ausgebildeten kleinen sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes Doppelsalz gab. Es wurde nunmehr die ganze Menge des Rückstandes in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt, filtrirt und die Lösung

Digitized by Google

mit sehr viel absolutem Alkohol gefällt; der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3115 Grm. Substanz wurden im Porzellantiegel vorsichtig zum Glühen erhitzt; das rückständige Platin wog: 0,1290 Grm. = 41,41 %.
Salzsaures Methylamin-Platinchlorid enthält: 41,68 % Pt.

Es ist demnach ausser Zweifel, dass sich bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Cyanamid Methylamin bildet neben Ammoniak; Methylendiamin konnte nicht aufgefunden werden. Die grosse Menge Ammoniak, welche ausser dem Methylamin entstanden war, verdankt ihre Entstehung der Einwirkung der starken Natronlauge auf das noch unveränderte Cyanamid (s. unten).

7. Verhalten des Cyanamids gegen salpetrigsaure Salze.

In meiner vorläufigen Mittheilung: „über Cyanamid“[1]) habe ich angegeben, dass Cyanamid und salpetrigsaures Kali in concentrirter wässriger Lösung sich beim Erhitzen unter heftiger Reaction zersetzen unter Bildung eines in prachtvollen langen Nadeln krystallisirenden Körpers. Derselbe ist, wie sich später herausstellte, Dicyandiamid; er gab mit salpetersaurem Silberoxyd die bekannte so schön und charakteristisch krystallisirende Verbindung. Ich hatte den Versuch angestellt in der Hoffnung, auf diese Weise isocyansaures Kali zu erhalten nach der Gleichung:

$$CyNH_2 + NO.OK = CyOK + N_2 + H_2O,$$
isocyans. Kali

indessen verlief die Reaction (es waren gleiche Moleküle angewendet worden) nach folgendem Schema, welches auch der Bildung des Dicyandiamids Rechnung trägt:

$$4CyNH_2 + 4(NO.OK) = 2CO(OK)_2 + 4N_2 + 2H_2O + Cy_2N_2H_4.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 327.

Digitized by Google

Immerhin war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich intermediär das isocyansaure Salz gebildet hatte, und dass es gelingen würde dasselbe zu isoliren, resp. vor weiterer Zersetzung zu schützen, wenn die Reaction bei Gegenwart eines Metalloxydes angestellt wurde, dessen isocyansaures Salz vermuthlich in Wasser unlöslich war. Es wurde deshalb der Versuch wiederholt unter Anwendung von salpetrigsaurem Silberoxyd; derselbe führte jedoch auch jetzt nicht zu dem gewünschten Resultate, wenigstens waren die Endproducte andere als die erwarteten. Es wurde folgendermaassen operirt.

In einem geräumigen Kolben wurden 8 Grm. reines krystallisirtes salpetrigsaures Silberoxyd in kochendem Wasser gelöst und nach und nach eine wässrige Lösung von 2,2 Grm. Cyanamid hinzugefügt. Es entstand zunächst unter heftiger Entwicklung von salpetrigen Dämpfen ein gelber Niederschlag; später, als alles Cyanamid zugesetzt war, hörte die Entwicklung der rothen Dämpfe zwar auf, aber es entwich dafür ein anderes Gas, vermuthlich ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff. Der Niederschlag wurde zur Beendigung der Reaction noch einige Zeit mit der Flüssigkeit gekocht, und als kein Aufbrausen mehr wahrzunehmen war, wurde abfiltrirt. Ein vorläufiger Versuch hatte nun bereits ergeben, dass in diesem Niederschlage Cyansilber enthalten war; die Entstehung desselben konnte nur auf einem Reductionsprocesse beruhen, und der reducirende Körper konnte unter den obwaltenden Umständen kein anderer sein, als die salpetrige Säure, bez. das salpetrigsaure Silberoxyd. Dieses musste sich aber durch die Oxydation in salpetersaures Salz verwandelt haben, und es handelte sich also darum, die entstandene Salpetersäure in der Flüssigkeit nachzuweisen. Niederschlag und Flüssigkeit wurden deshalb nach folgendem Verfahren weiter untersucht.

Der Niederschlag wurde zunächst mit Wasser ausgewaschen, alsdann in Wasser vertheilt und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zum Theil aufgelöst; der Rückstand hat eine grauliche Farbe. In die Lösung geht

Digitized by Google

etwas Silbercyamid, welches durch Neutralisation mittelst Ammoniak als schön gelber Niederschlag erhalten wird. Der grauliche Rückstand fing in der Flüssigkeit nach einiger Zeit langsam an Gas zu entwickeln (vermuthlich enthielt er noch eine Spur Isocyanat); er wurde deshalb schnell abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde er in verdünntem Ammoniak aufgelöst (in concentrirtem löst er sich nicht völlig, sondern verwandelt sich in glänzende Kryställchen von Cyansilber-Ammoniak?); die erhaltene Flüssigkeit schied beim Stehen eine kleine Menge metallischen Silbers als zartes graues Pulver ab. Die hiervon abfiltrirte Lösung wurde mit überschüssiger Salpetersäure ausgefällt, der Niederschlag absitzen gelassen, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und bei 80—90° im Luftbade getrocknet; seine Menge war ziemlich bedeutend. Um zu beweisen, dass derselbe wirklich Cyansilber sei, wurden folgende Versuche damit angestellt. Beim Erhitzen im Röhrchen geht die ursprünglich weisse Farbe desselben in dunkelroth über; in höherer Temperatur schmilzt er theilweise zu einer schwarzen Flüssigkeit und plötzlich durchzieht eine Feuererscheinung die ganze Masse. Gleichzeitig entwickelt sich ein farbloses, mit pfirsichblüthrother Flamme brennendes Gas, also Cyangas, während ein silberglänzender Rückstand im Röhrchen blieb. Ein anderer Theil des Körpers wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt; er verwandelte sich in Chlorsilber und die freigewordene Blausäure liess sich schon durch den Geruch erkennen, sie wurde jedoch in der abfiltrirten Flüssigkeit auch noch durch die Reactionen mit Eisenoxyduloxyd und Ammoniumhypersulfid als solche nachgewiesen.

Die Flüssigkeit reagirte ganz schwach sauer und enthielt noch Cyanamid, welches sich durch den auf Zusatz von Ammoniak entstehenden gelben Niederschlag anzeigte. Nach dem Eindampfen erstarrte sie vollständig zu einem weichen Brei von ganz feinen seideglänzenden Nadeln, welche ganz und gar das charakteristische Aeussere von salpetersaurem Dicyandiamid-Silberoxyd hatten. Die hierin enthaltene Salpetersäure konnte nur während der Reaction

Digitized by Google

entstanden sein, da ja die angewendeten Materialien keine enthielten. Salpetersaures Dicyandiamid-Silberoxyd wird durch Ammoniak zersetzt in unlösliches Dicyandiamidsilber und salpetersaures Ammon; dieses Verhalten wurde benutzt, um die Salpetersäure darin nachzuweisen. Die erhaltene Krystallmasse wurde zunächst durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, hierauf wieder in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig mit ein paar Tropfen Ammoniak ausgefällt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand (welcher noch Silbersalz enthielt) mit verdünntem Alkohol (ca. 60 %) einige Male ausgezogen und die filtrirte Lösung abermals auf dem Wasserbade eingedampft. Auch jetzt enthielt der Rückstand noch etwas Silbersalz; er wurde zur Entfernung des salpetersauren Ammons nur einige Sekunden lang mit wenig kaltem Wasser behandelt und sofort abfiltrirt. Diese Lösung mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure versetzt, gab nicht die geringste Spur einer Gasentwicklung; als aber ein wenig metallisches Kupfer hinzugefügt wurde, entstand sofort stürmisches Aufbrausen von entweichenden salpetrigen Dämpfen; es war somit der Beweis geliefert, dass in den oben beschriebenen Krystallen wirklich Salpetersäure enthalten war.

Was die Entstehung dieser Salpetersäure anlangt, so habe ich bereits oben angedeutet, dass ich sie mit der Bildung von Cyansilber in Zusammenhang bringe; der Process, welchen ich hier voraussetze, würde in zwei Phasen nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1) $CyNH_2 + NO.OAg = CyOAg + N_2 + H_2O$
2) $CyOAg + NO.OAg = CyAg + NO_2.OAg$.

Man könnte mir hier vielleicht den Einwurf machen, dass die Salpetersäure entstehe durch die Zersetzung der freiwerdenden salpetrigen Säure bei Gegenwart von Wasser, allein wenn dies der ausschliessliche Fall wäre, so bliebe die beobachtete und als bedeutend erkannte Bildung von Cyansilber völlig unverständlich; es wird ferner die sal-

Digitized by Google

petrige Säure viel leichter und rascher von Cyanamid als von Wasser zersetzt — Cyanamid ist aber selbst nach der Reaction noch vorhanden. Endlich müsste, wenn die salpetrige Säure sich unter Salpetersäurebildung zersetzte, eine bedeutende Menge freier Säure entstehen, während doch die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung nur ganz schwach sauer reagirt. Die Entstehung des Dicyandiamids ist nach der obigen Annahme ebenfalls erklärlich, denn es ist, da Cyanamid und salpetrigsaures Silberoxyd nicht zu gleichen Molekülen auf einander einwirken, ersteres im Ueberschuss vorhanden. Es verlaufen überhaupt folgende Reactionen neben einander:

1) $CyNH_2 + 2(NO \cdot OAg) = CyNAg_2 + 2(NO \cdot OH)$
2) $CyNH_2 + 2(NO \cdot OH) = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$
3) $CyNH_2 + NO \cdot OAg = CyOAg + N_2 + H_2O$
4) $CyOAg + NO \cdot OAg = CyAg + NO_2 \cdot OAg$

$$3CyNH_2 + 4(NO \cdot OAg) = CyNAg_2 + CyAg + NO_2 \cdot OAg + CO_2 + 3N_2 + 3H_2O.$$

Nun sind aber $4CyNH_2$ angewendet worden, auch wird die Reaction nach Gleichung 2) nicht vollständig verlaufen sein, da ja eine Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen beobachtet wurde, somit bleibt ein Theil des Cyanamids ausser Reaction und polymerisirt sich beim Eindampfen der Lösung zu Dicyandiamid.

8. Verhalten des Cyanamids gegen Acetamid.

Durch Erhitzen von Cyanamid in alkoholischer Lösung mit Ammonsalzen entstehen, wie Erlenmeyer zuerst nachgewiesen hat, Guanidinsalze. Es schien mir nicht unmöglich, dass sich unter ähnlichen Umständen aus Cyanamid und Acetamid ein acetylirtes Guanidin werde darstellen lassen; es war dies namentlich dann zu erwarten, wenn dem Guanidin wirklich die Constitution zukäme, welche Kolbe für dasselbe annimmt: Cyanamid, in welchem

Digitized by Google

1 At. H durch Ammonium vertreten ist: $\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \\ H \end{matrix}\right\}$ N. Das Acetylguanidin konnte sich bilden nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO . NH_2 + CyNH_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3 . CO) \\ CN \\ NH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Acetamid — Acetylguanidin.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: 10 Grm. Cyanamid wurden mit 15 Grm. Acetamid und etwas absolutem Alkohol in eine Röhre eingeschmolzen; die Auflösung fand schon in der Kälte und zwar unter starker Temperaturerniedrigung vollständig statt. Diese sehr concentrirte Lösung wurde circa 20 Stunden hindurch auf 110—120° erhitzt; nach Ablauf dieser Frist hatte sich aus der Flüssigkeit nach dem Erkalten eine ansehnliche Menge Krystalle abgeschieden, und zwar anscheinend zweierlei. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; die Flüssigkeit roch stark nach Ammoniak und Essigäther. Die gesammte Masse wurde zum Kochen erhitzt unter Zusatz von soviel Alkohol, dass sich Alles bis auf einen geringen Rückstand löste, hierauf filtrirt und erkalten gelassen. Es schieden sich Krystalle ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden; die erste Mutterlauge erstarrte beim weiteren Eindampfen schliesslich ganz zu einer fasrig krystallinischen Masse von Acetamid. Die erwähnten Krystalle bildeten kleine Blättchen, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich waren, in Wasser waren sie ebenfalls löslich, die Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen amorphen Niederschlag, welcher in Ammoniak leicht löslich war; in verdünnter heisser Salpetersäure löste er sich ebenfalls leicht, und beim Erkalten schieden sich die charakteristischen Nadeln des salpetersauren Dicyandiamid-Silberoxyds ab. Beim Erhitzen schmolz der Körper zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krytallinisch erstarrte; in höherer Temperatur zersetztes

Digitized by Google

er sich unter heftiger Entwicklung von Ammoniak und Hinterlassung einer festen gelben Masse, ähnlich wie Cyanamid. Hiernach ist der fragliche Körper nichts anderes als Dicyandiamid, eine Vermuthung, welche durch die Analyse ihre Bestätigung fand:

0,1705 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 68,15 Cc. N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,112642 Grm. = 66,07 %. Die Formel des Dicyandiamids $Cy_2N_2H_4$ verlangt: 66,67 % N.

Ausser dem Dicyandiamid hatte sich noch in ganz geringer Menge ein in Alkohol unlöslicher Körper gebildet; nachdem er durch Auskochen mit Alkohol von ersterem befreit worden war, wurde er in Wasser gelöst. Diese Lösung gab mit Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd ebenfalls einen flockigen, beim Erhitzen in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag, der beim Erkalten in dicken kurzen Krystallen anschoss; es war also Melamin.

Es drängte sich, nachdem die vorliegenden Thatsachen ermittelt waren, die Frage auf: welchem Umstande ist die Polymerisirung des Cyanamids zuzuschreiben? Bis jetzt sind zweierlei Einflüsse bekannt, welche das Cyanamid in dieser Richtung schon bei einer Temperatur von ca. 100°, ja selbst bei noch niedrigeren Temperaturen, sich umzusetzen veranlassen, nämlich Ammoniak und Säuren; nun aber war ersteres in ziemlicher Menge neben Essigäther in dem unmittelbar erhaltenen Reactionsprodukte vorhanden, die Beantwortung der oben aufgeworfenen Frage konnte demnach nicht zweifelhaft sein. Dagegen war zu untersuchen, ob die Entstehung des Ammoniaks an die Gegenwart des Cyanamids geknüpft sei, oder lediglich das Produkt der Einwirkung von Alkohol auf Acetamid. Da ich in der Literatur keine Angabe über letzteren Gegenstand finden konnte, so stellte ich einige Versuche darüber an; es wurde zu denselben reines, in wässriger Lösung schwach sauer reagirendes Acetamid angewendet.

Erhitzt man die wässrige Lösung des Acetamids zum Kochen, so entweicht keine Spur Ammoniak; weder durch

Digitized by Google

den Geruch noch durch Lakmus war solches nachzuweisen. Schmilzt man dagegen Acetamid für sich allein, so macht sich sofort Ammoniakgeruch bemerklich; ebenso entwickelt eine alkoholische Lösung desselben, welche kalt nicht alkalisch reagirt, beim Kochen sofort Ammoniak. Die Ursache der Ammoniakentwicklung scheint in beiden angeführten Fällen eine verschiedene zu sein; beim Schmelzen kann sie wohl nur eine Zersetzung des Acetamids in Ammoniak und Diacetamid sein:

$$2(CH_3 . CO . NH_2) = (CH_3 . CO)_2NH + NH_3,$$

während in alkoholischer Lösung die Zersetzung nach folgender Gleichung verläuft:

$$CH_3 . CO . NH_2 + C_2H_5 . OH = CH_3 . CO . O . C_2H_5 + NH_3,$$

zu Gunsten welcher Ansicht auch folgender Versuch spricht. Eine alkoholische Lösung von Acetamid einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 110—120° erhitzt reagirte nach dem Erkalten ganz neutral, was doch unmöglich der Fall sein konnte, wenn die Zersetzung nach der ersten Gleichung vor sich gegangen wäre. War sie aber nach der zweiten verlaufen, so konnte während des Erkaltens sehr wohl eine Rückzersetzung im umgekehrten Sinne erfolgt sein, und wenn bei dem Versuche mit Cyanamid und Acetamid auch noch nach dem Erkalten ein Geruch nach Ammoniak und Essigäther wahrzunehmen war, so ist dies vermuthlich der bedeutenden Concentration jener ersten Lösung zuzuschreiben, in Folge deren die gebildete Menge Essigäther und Ammoniak so gross war, dass während des Erkaltens die angedeutete Rückzersetzung nicht mehr vollständig erfolgte. Uebrigens muss ich noch erwähnen, dass auch jene nach dem Erhitzen auf 120° neutral reagirende alkoholische Lösung von Acetamid beim Kochen im offenen Gefässe sofort Ammoniak entwickelte.

9. Verhalten des Natriumcyamids gegen Wasser.

Cyanamid ist bekanntlich im Stande, unter gewissen Bedingungen 1 Mol. Wasser aufzunehmen und damit Harn-

Digitized by Google

stoff zu bilden; Natriumcyamid dagegen konnte mit 2 Mol. Wasser carbaminsaures Natron und Ammoniak geben:

$$\underset{\text{Natriumcyamid}}{CN . NHNa} + 2H_2O = \underset{\text{carbamins. Natron}}{NH_2 . CO . ONa} + NH_3$$

Die Versuche, welche ich behufs der Verwirklichung dieser Reaction anstellte, ergaben je nach den verschiedenen Bedingungen, unter denen sie ausgeführt wurden, verschiedene Resultate. Zunächst wurden abgewogene Mengen von Natriumcyamid und Wasser direct zusammen erhitzt; im ersten Versuche wurden 3 Grm. NaHCyN mit 1,7 CC. H_2O in ein Rohr eingeschmolzen. In der Kälte löste sich nicht Alles auf, wohl aber beim Erhitzen auf etwa 100°, bei welcher Temperatur der Röhreninhalt eine zwar dickflüssige aber ganz klar durchsichtige Masse bildete. Dieselbe wurde während einiger Stunden auf ca. 150° erhitzt; nach dem Erkalten war Alles fest geworden, die Masse erschien nur feucht. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck und Ammoniakgas entwich in Strömen. Der Röhreninhalt wurde sodann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung filtrirt und krystallisiren gelassen; es schieden sich hierbei lange nadelförmige Krystalle ab, welche ganz das Aussehen des Harnstoffs besassen. Dieselben wurden durch mehrmaliges Auflösen in kaltem absolutem Alkohol, Filtriren und Verdampfen der erhaltenen Lösung gereinigt, worauf ihre wässrige Lösung die Reactionen des Harnstoffs zeigte: mit Salpetersäure sowohl als mit Oxalsäure enstanden krystallinische Niederschläge. Uebrigens ist noch zu erwähnen, dass diese Krystalle eine Spur Natron enthalten; ihre Lösung reagirt neutral, der Glührückstand dagegen alkalisch. Der beim Auskochen des Röhreninhalts mit absolutem Alkohol ungelöst bleibende Rückstand ist kohlensaures Natron, verunreinigt mit einer kleinen Menge eines weissen flockigen Körpers. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als 1,469 Grm. Natriumcyamid mit 0,856 Grm. Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt wurden. Auch jetzt löste sich Alles klar auf; nach

Digitized by Google

und nach aber setzten sich kleine Kryställchen ab, gleichzeitig entwickelten sich kleine Gasbläschen, und schliesslich schien die Masse ganz fest zu sein. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck, der Röhreninhalt gab noch mit Kupfer- und Silbersalzen die Reactionen des Cyanamids. Es wurde etwas absoluter Alkohol hinzugefügt, wieder zugeschmolzen und nochmals im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit etwas Wasser zunächst über Schwefelsäure gebracht, um das Ammoniak verdunsten zu lassen; als dies geschehen war, wurde die wässrige Lösung mit Chlorcalcium gefällt, wodurch ein dicker flockiger Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand. Die nach einiger Zeit abfiltrirte Lösung trübte sich beim Kochen stark unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk, enthielt demnach etwas carbaminsaures Salz neben viel kohlensaurem.

Der Versuch wurde nunmehr in der Weise wiederholt, dass zu dem Gemenge von Natriumcyamid und Wasser noch absoluter Alkohol als Verdünnungsmittel zugesetzt wurde. 8 Grm. Natriumcyamid wurden mit 4 CC. Wasser und 50 CC. 99% Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und tüchtig durchgeschüttelt, wobei die ganze Masse sich plötzlich in einen Brei verwandelte. Die Röhre wurde sodann einige Stunden lang auf 90—100° erhitzt; nach dem Erkalten wurde gefunden, dass sich Alles im Alkohol aufgelöst hatte bis auf eine geringe Menge einer an den Röhrenwandungen haftenden klebrigen Materie. Die Flüssigkeit enthielt Ammoniak; beim Verdampfen schieden sich sehr schöne blättrige Krystalle aus, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die wässrige Lösung derselben gab mit Chlorcalcium in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen dagegen schied sich kohlensaurer Kalk aus; sie zeigte ferner noch die Reactionen des Cyanamids. Um die Menge des carbaminsauren Natrons zu bestimmen, welche in dem Salze enthalten war, wurde der beim Kochen mit Chlorcalcium ausgeschiedene kohlensaure Kalk gewogen:

Digitized by Google

0,7975 Grm. Substanz wurden in ziemlich viel Wasser gelöst, eine neutrale Chlorcalciumlösung hinzugefügt und im Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit ganz klar wurde. Der gefällte kohlensaure Kalk wurde nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon gefällt, und schliesslich als CaO gewogen; es wurden erhalten: 0,0410 Grm. CaO, entsprechend: 0,0322 Grm. CO_2 = 4,04 %.

Carbaminsaures Natron: $NH_2.CO.ONa$ sollte dagegen 53 % Kohlensäure geben.

Es war also auch auf diese Weise keine vollständige Umwandlung des Natriumcyamids in carbaminsaures Salz erzielt worden. Ein fernerer Versuch, bei welchem ähnlich wie oben beschrieben verfahren, nur länger erhitzt wurde, gab kein besseres Resultat; nach dem Erkalten hatte sich schon in der Röhre eine ziemliche Menge kohlensaures Natron abgeschieden. Eine interessante Beobachtung wurde hierbei noch gemacht: als nämlich die wässrige Lösung der ausgeschiedenen Krystalle mit Chlorbaryum ausgefällt war, schied das Filtrat beim Kochen wiederum kohlensauren Baryt aus; die von diesem abfiltrirte alkalische Flüssigkeit trübte sich bei fortgesetztem Kochen nur noch ganz wenig — wurde jedoch zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzugefügt, so entstand augenblicklich ein fein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge zunahm, je mehr die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkte sich näherte, der sich aber augenblicklich unter starker Kohlensäureentwicklung löste, als dieser Punkt überschritten wurde.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, das Natriumcyamid völlig in carbaminsaures Natron überzuführen, so geht gleichwohl aus den mitgetheilten Versuchen unzweifelhaft hervor, dass eine gewisse Menge dieses Salzes entstanden sein muss; ob sich die Ausbeute an diesem Körper der theoretischen nicht näher bringen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Digitized by Google

10. Verhalten des Natriumcyamids gegen Jodäthyl.

Der Versuch wurde vornehmlich in der Absicht angestellt zu entscheiden, ob das Aethylcyamid, welches bei der Einwirkung der genannten beiden Körper auf einander zunächst entstehen musste, im Stande sei, sich weiter mit Jodäthyl zu verbinden und so das jodwasserstoffsaure Salz eines Diäthylcyamids zu erzeugen, nach der Gleichung:

$$CyNNaH + 2C_2H_5J = NaJ + Cy(C_2H_5)_2HNJ$$

Natriumcyamid — Diäthylcyammoniumjodid.

3 Grm. Natriumcyamid wurden mit 15 Grm. Jodäthyl und etwas 99% Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach 4—5 Stunden hatte sich Alles gelöst bis auf einige dunkle Flocken, welche in der Flüssigkeit umherschwammen; dieselbe roch noch stark nach Jodäthyl und schied auch beim Verdünnen mit Wasser eine beträchtliche Quantität davon ab. Es hatte demnach die Bildung des diäthylirten Cyanamids nicht stattgefunden, dagegen musste in der wässrigen Flüssigkeit Aethylcyanamid enthalten sein. Dieser Körper ist jedoch zu leicht veränderlich, als dass man ihn aus seiner wässrigen Lösung isoliren könnte; es wurde daher die Flüssigkeit, nach Entfernung des Jods mittelst Kupferchlorürs und Einleiten von Schwefelwasserstoff, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen; als dieser auf dem Wasserbade verdunstet wurde, blieb ein syrupähnlicher Rückstand, vermuthlich das von Hofmann dargestellte Triäthylammelin[1]).

11. Verhalten des Natriumcyamids gegen Monochloressigäther.

Von besonderem Interesse schien mir die Darstellung einer Cyamidoessigsäure zu sein, schon um die Ansicht Kolbe's, das Hydantoïn sei eine solche, experimentell zu

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 264.

Digitized by Google

prüfen. Es wurden viele und mannichfach modificirte Versuche angestellt, um zu dem genannten Substitutionsprodukt zu gelangen, allein bisher stets ohne Erfolg; an Stelle der erwarteten Cyamidoessigsäure wurde dagegen ein anderer Körper erhalten, dessen schliessliche Entstehung jedenfalls die vorgängige Bildung des Cyamidokörpers voraussetzt und dessen Eigenschaften und Ursprung, ebenso wie seine Zusammensetzung von grossem Interesse sind. Zunächst wurde versucht, das gewünschte Substitutionsprodukt einfach aus Cyanamid und Monochloressigäther zu erhalten, zu welchem Zwecke 5 Grm. Cyanamid mit 15 Grm. Monochloressigäther in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Stunden hindurch auf 80—100° erhitzt wurden. Das Cyanamid löste sich schon in der Kälte leicht in dem Aether auf, allein die beabsichtigte Reaction trat nicht ein; nach längerem Erhitzen, selbst auf eine etwas höhere Temperatur, bildete sich nur wenig einer braunen schmierigen Substanz, welche den Wandungen der Röhre anhaftete; der Aether selbst hielt noch viel unverändertes Cyanamid gelöst. In der Hoffnung, dass Jodessigäther energischer auf Cyanamid einwirken werde, wurden 2,5 Grm. Cyanamid, 7,5 Grm. Monochloressigäther und 10,0 Grm. Jodkalium nebst dem doppelten Volum 99% Alkohols in eine Röhre eingeschmolzen und einige Tage auf 120° erhitzt. Als die Röhre geöffnet wurde, zeigte es sich, dass auch in diesem Falle keine Einwirkung in dem erwarteten Sinne stattgefunden hatte; die alkoholische Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser ein schweres dunkelbraunes Oel aus, welches den heftigen Geruch und die fürchterliche Einwirkung auf Augen und Nase besass, durch welche der Jodessigäther ausgezeichnet ist.

Da ich auf diese Weise nicht zu dem gewünschten Ziele gelangte, so versuchte ich es mit Hülfe des mittlerweile von mir dargestellten Natriumcyamids. Es wurden zunächst 10 Grm. Natriumcyamid mit einer Mischung von 20 Grm. absoluten Alkohols und 20 Grm. Monochloressigäther im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit nahm die Masse eine hell-

Digitized by Google

bräunliche Farbe an und verdickte sich nach und nach so bedeutend, dass noch Alkohol hinzugefügt werden musste. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen, der Kolbeninhalt mit kaltem Wasser verdünnt und der Niederschlag nach dem Absitzen abfiltrirt und mit Wasser vollständig ausgewaschen; hierauf wurde er mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, in welcher er sich leicht auflöste; die so erhaltene Lösung giebt nur Spuren eines krystallinischen Körpers an Aether ab. Nachdem die wässrige Flüssigkeit vom Aether getrennt war, wurde sie mit Ammoniak gefällt und der Niedersehlag völlig mit Wasser ausgewaschen; hierauf wurde er mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand in so viel heissem Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit beim Erkalten nur sehr wenig Krystalle absetzte. Unter diesen Umständen scheidet sich eine geringe Menge einer rothen flockigen Substanz aus, während die Lösung selbst nur noch schwach gelb gefärbt bleibt; dieselbe wurde wiederum eingedampft und das Verfahren nochmals wiederholt. Es gelang indessen nicht, die Krystalle auf diese Weise völlig farblos zu erhalten; sie wurden deshalb in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, filtrirt, und die Lösung mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure vermischt. In der so entstehenden sauren Flüssigkeit ist nämlich die Substanz fast ganz unlöslich und scheidet sich während des Erkaltens beinahe vollständig aus. Die erhaltenen, noch etwas gelblich gefärbten Krystalle wurden schliesslich mit Salzsäure gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,1850 Grm. Substanz wurden in siedendem Wasser gelöst, und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure heiss mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag von Chlorsilber wurde zunächst mit siedendem salpetersäurehaltigem Wasser und endlich mit siedendem reinem Wasser ausgewaschen. Es wurden erhalten: 0,1145 Grm. AgCl und 0,0031 Grm. Ag = 0,0293 Grm. Cl = 15,85 %.
2) 0,1450 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas ver-

Digitized by Google

brannt lieferten: 82,25 CC. N trocken bei 0° und 1 m Barom. = 0,053305 Grm. N = 36,76 %.

3) 0,1845 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben: 0,0734 Grm. H_2O = 0,008156 Grm. H = 4,42 %, und 0,1920 Grm. CO_2 = 0,05236 Grm. C = 28,38 %.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine einfache Formel berechnen; die Substanz war, wie bereits erwähnt, schwach gelblich gefärbt und enthielt demnach noch eine geringe Menge jener rothen Substanz als Verunreinigung (dieselbe entsteht durch die Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol). Berechnet man aus den angegebenen Zahlen das atomistische Verhältniss der Elemente, so erhält man:

			Ber.
C = 28,38 %	2,36	5	27,21
H = 4,42 „	4,42	9	4,08
N = 36,76 „	2,63	6	38,09
O = 14,59 „	0,91	2	14,53
Cl = 15,85 „	0,45	1	16,09

Man ersieht aus diesen Zahlen jedenfalls so viel, dass bei der Reaction nicht die erwartete Umsetzung stattgefunden hat, es kann nicht einfach Cyamid = CyHN an Stelle des Chlors in der Monochloressigsäure eingetreten sein, es muss vielmehr eine Polymerisirung des Cyanamids erfolgt sein. Und in der That, nimmt man an, dass sich während der Reaction an die ursprünglich jedenfalls gebildete Cyamidoessigsäure noch 2 Mol. Cyanamid angelagert haben, und dass die so entstandene Verbindung mit Salzsäure ein Salz zu geben im Stande ist, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_9N_6O_2Cl$.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, änderte ich das Verfahren für spätere Darstellungen, namentlich insofern ab, als ich das Mengenverhältniss von Cyanamid, Monochloressigäther und Natrium nach folgender Gleichung bestimmte:

$$2CyNH_2 + CyNaHN + NaOC_2H_5 + C(H_2Cl).CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.O.C_2H_5 + NaCl + C(H_2Cy_3N_3H_5)CO_2Na.$$

Es wurden 4 Grm. Natrium in 60 Cc. absoluten Al-

Digitized by Google

kohols gelöst und mit einer Mischung von 12 Grm. Cyanamid, 12 Grm. Monochloressigäther und 40 Cc. absoluten Alkohols mehrere Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die entstandene Verbindung wurde wieder, wie oben angegeben, abgeschieden und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Behufs weiterer Reinigung derselben wurde jedoch ein etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen, welches in kurzer Zeit die Substanz im Zustande völliger Reinheit lieferte. Sie wurde nämlich in so viel verdünnter Salzsäure aufgelöst, dass auch beim Erkalten nichts auskrystallisirte; diese filtrirte Lösung wurde alsdann unter guter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bis nichts mehr ausfiel. Der schön krystallinische Niederschlag wurde hierauf unter Zusatz von etwas Salzsäure noch 3—4 Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, abfiltrirt, einmal mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stellte schöne, vollkommen weisse Nadeln dar, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

1) 0,4540 Grm. Substanz, wie oben angegeben, mit Silberlösung gefällt, lieferten: 0,2800 Grm. AgCl und 0,0070 Grm. Ag = 0,0716 Grm. Cl = 15,77 %.
2) 0,2155 Grm. Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd mehrere Stunden auf 170° erhitzt gaben: 0,1315 Grm. AgCl und 0,0045 Grm. Ag = 0,03399 Grm. Cl = 15,77 %.
3) 0,2915 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:
   0,1135 Grm. H_2O = 0,01261 Grm. H = 4,32 % und
   0,2900 Grm. CO_2 = 0,079091 Grm. C = 27,13 %.
4) 0,1476 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, gaben: 33,43 Cc. N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,055255 Grm. N = 37,43 %.

	Ber.	I.	II.	III.	IV.
C_6 = 60	27,21	—	—	27,13	—
H_9 = 9	4,08	—	—	4,32	—
N_6 = 84	38,09	—	—	—	37,43
O_2 = 32	14,53	—	—	—	—
Cl = 35,5	16,09	15,77	15,77	—	—
220,5	100,00				

Digitized by Google

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Werthe befriedigend mit den berechneten überein, sie finden ihre weitere Bestätigung durch die Analyse der Melidoessigsäure (s. unten).

Etwas bessere Resultate in Bezug auf die Ausbeute an der in Rede stehenden Verbindung scheint folgendes Verfahren zu geben. 5 Grm. Natrium werden in Alkohol gelöst, die erkaltete Flüssigkeit wird nach und nach mit einer Lösung von 10 Grm. Cyanamid in 20 Cc. Alkohol unter starkem Umschwenken versetzt, und hierauf das Ganze mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt, absitzen gelassen und die Flüssigkeit vom Niederschlage vorsichtig abgegossen. Zu dem rückständigen Brei wird unmittelbar eine Mischung von 15 Grm. Monochloressigäther mit 5 Grm. Cyanamid in 10 Cc. Alkohol gelöst hinzugefügt und nach starkem Umschwenken das Ganze einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Wegen des anwesenden Aethers kann die Mischung nicht so heiss werden wie sonst, sie bleibt infolge dessen fast ganz weiss. Nach Beendigung der Reaction wird Alles durch Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Essigsäure schwach angesäuert; der entstandene Niederschlag kann dann durch Auflösen in Salzsäure etc., wie oben angegeben ist, gereinigt werden. Die Ausbeute ist niemals sehr beträchtlich, doch immerhin erträglich; vielleicht gelingt es noch, dieselbe quantitativ zu machen.

Melidoessigsäure. Die beschriebene salzsaure Verbindung giebt, in Wasser gelöst, mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien weisse, in kaltem Wasser fast ganz unlösliche Niederschläge; am besten wendet man Ammoniak oder kohlensaures Ammon an, da ein Ueberschuss derselben nicht lösend auf die gefällte Verbindung einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist der Niederschlag amorph; nimmt man dagegen die Fällung in Siedehitze vor, so ist er zwar anfangs ebenfalls amorph, allein ein Theil bleibt gelöst und krystallisirt beim Erkalten aus, wobei sich der übrige Theil auch in ein un-

Digitized by Google

deutlich krystallinisches Pulver verwandelt, welches nach dem Filtriren mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich im Luftbade getrocknet wird. So dargestellt ist die Verbindung ein weisses kreideähnliches Pulver, welches im trocknen Zustande beim Reiben mit Papier ausserordentlich stark elektrisch wird. Mit wenig kaltem Wasser zu einem Brei angerührt, erwärmt es sich ziemlich stark, ohne dass jedoch die Masse fest wird. In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich; von kochendem wird sie zwar langsam, aber in ziemlicher Menge aufgenommen und krystallisirt bei sehr langsamem Erkalten in schönen weissen Nadeln, bei rascherem in prächtigen, nach dem Trocknen silberglänzenden Blättchen und Täfelchen aus; die Lösung reagirt neutral. In Alkohol und Aether ist die Verbindung unlöslich. Zur Analyse wurde eine aus Wasser umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Probe verwendet; es wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,1977 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:
0,0843 Grm. H_2O = 0,0093667 Grm. H = 4,74% und
0,2383 Grm. CO_2 = 0,06499 Grm. C = 32,87%.

2) 0,1420 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 39,36 Cc. N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,065056 Grm. = 45,81%. Diese Werthe stimmen gut mit der für die Formel $C_5N_6H_8O_2$ berechneten überein:

	Ber.	I.	II.
C_5 = 60	32,61	32,87	—
H_8 = 8	4,35	4,74	—
N_6 = 84	45,65	—	45,81
O_2 = 32	17,39	—	—
184	100,00		

Nach ihrer Zusammensetzung und Entstehungsweise lässt sich die Verbindung am Einfachsten als eine Essigsäure betrachten, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Melamid: $C_3N_6H_5$ vertreten ist; ihre Formel ist demnach zu schreiben:

Digitized by Google

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.NH_2 \\ CN.NH \\ CN.NH_2 \end{matrix}\right\}.CO.OH$$

und ich bezeichne sie mit dem (abgekürzten) Namen: Melidoessigsäure.

Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Melidoessigsäure, wie nicht anders zu erwarten, ganz und gar der Amidoessigsäure (Glycocoll) analog; sie kann sich sowohl mit Basen als mit Säuren und Salzen zu bestimmten Verbindungen vereinigen, von denen ich weiter unten einige beschreiben werde. In verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Weinsäure ist sie namentlich beim Erwärmen leicht löslich, nicht in Essigsäure; ebenso wird sie von kaustischen Alkalien und Barytwasser aufgenommen, dagegen nicht von Ammoniak.

Ueber das chemische Verhalten, namentlich die Zersetzungen und Umwandlungen der Melidoessigsäure kann ich bis jetzt nur wenige Andeutungen machen, da ich noch zu wenig Material hatte, um die betreffenden Verhältnisse genauer zu studiren. Beim Erhitzen im Röhrchen entwickelt die Melidoessigsäure, ohne zu schmelzen, zunächst eine geringe Menge weisser Nebel, welche sich zu einem krystallinischen Sublimate verdichten; in höherer Temperatur verkohlt die ganze Masse unter Verbreitung eines starken Geruchs nach cyanhaltigen Gasen; die rückständige Kohle verbrennt völlig beim Glühen auf Platinblech. Mit Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und einer Temperatur von 160° ausgesetzt, löst sich die Melidoessigsäure auf; nach dem Erkalten scheiden sich viele durchsichtige Flöckchen aus und die Flüssigkeit enthält kohlensaures Ammon. Von Kalilauge, wie auch von Barytwasser wird die Melidoessigsäure leicht aufgenommen; beide Lösungen entwickeln beim Kochen viel Ammoniak, unter Bildung einer neuen, in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Säure. Verdünnte Säuren wirken bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ebenfalls zersetzend

Digitized by Google

ein. Mit der näheren Untersuchung dieser Zersetzungen der Melidoessigsäure bin ich soeben beschäftigt und hoffe, binnen Kurzem weitere Angaben darüber veröffentlichen zu können.

Die Melidoessigsäure ist nicht das einzige Product der Einwirkung von Natriumcyamid auf Monochloressigäther; es scheint vielmehr stets eine gewisse Menge Cyamidoessigsäure gebildet zu werden, welche ich jedoch noch nicht zu isoliren vermochte. Ein Umstand ist es namentlich, welcher hierauf hindeutet und gleichzeitig die oben ausgesprochene Ansicht über die Bildung der Melidoessigsäure unterstützt. Dampft man nämlich die essigsaure Lösung, aus welcher sich die Melidoessigsäure abgeschieden hat, auf dem Wasserbade ein, so bilden sich bei einer gewissen Concentration während des Erkaltens krümelige Massen, welche sich wie unreine Melidoessigsäure verhalten. Man wird demnach für die Bildung der Melidoessigsäure folgende zwei Gleichungen aufstellen können:

1) $C(H_2Cl) . CO . OC_2H_5 + NaHCyN$
Monochloressigäther
$= C(H_2 . HCyN) . CO . OC_2H_5 + NaCl$
Cyamidoessigäther.

2) $C(H_2 . HCyN) . CO . OC_2H_5 + 2H_2CyN$
$= C(H_2 . H_5C_3N)CO . OC_2H_5$
Melidoessigäther.

Die Melidoessigsäure könnte auch entstehen bei der Einwirkung von Melamin auf Monochloressigsäure, nach der Gleichung:

$$C(H_2Cl) . CO_2H + Cy_3N_3H_6 = C(H_2 . Cy_3N_3H_5)CO_2H . HCl;$$
salzsaure Melidoessigsäure

ein vorläufiger Versuch hat ergeben, dass Melamin sich in kochender Monochloressigsäure auflöst, die Lösung erstarrt manchmal nach einiger Zeit, bräunt sich aber sehr leicht bei zu langem Erhitzen. Ob sich Melidoessigsäure bildet, habe ich wegen Mangel an Material noch nicht mit Sicherheit nachweisen können, doch zweifle ich nicht an dem günstigen Erfolge dieses Versuches.

Digitized by Google

Zur Prüfung der physiologischen Wirkung der Melidoessigsäure wurde eine Lösung von ca. 1,5 Grm. derselben in möglichst wenig verdünnter Natronlauge mit halbprocentiger Kochsalzlösung auf 30 Cc. gebracht und einem mittelgrossen Hunde in die linke vena jugularis eingespritzt. Während der Operation schrie das Thier bisweilen sehr laut und machte heftige Bewegungen; gegen Ende wurde der Puls sehr schwach und starke Brechbewegungen nebst Diarrhöe traten ein. Nachdem das Thier losgebunden war, konnte es zunächst nicht stehen, es richtete sich jedoch bald wieder auf und schwankte während des Stehens heftig vor- und rückwärts. Es wurde hierauf in einen Käfig gebracht und der Harn aufgefangen; derselbe war stark hämoglobin- und albuminhaltig, reagirte alkalisch in Folge eines Gehaltes an kohlensaurem Alkali und enthielt Spuren von Melidoessigsäure. Das Thier hatte sich nach ein paar Tagen wieder erholt, auch war der Harn wieder sauer und normal geworden.

Verbindungen der Melidoessigsäure.

Salzsaure Melidoessigsäure. Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits oben mitgetheilt worden, ebenso die Analyse. Sie krystallisirt in prächtigen weissen Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie etwas zersetzt und löst sich alsdann nicht mehr ganz klar in Wasser auf; die Trübung verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure. In conc. Salzsäure ist die Verbindung fast ganz unlöslich; die wässrige Lösung wird durch schwefelsaures Ammon krystallinisch gefällt, der Niederschlag ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich.

Salpetersaure Melidoessigsäure. Melidoessigsäure wurde in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst; während des Erkaltens krystallisirte die Verbindung fast vollständig aus, so dass die Mutterlauge durch Ammoniak nicht, durch salpetersaures Silberoxyd erst nach einiger Zeit gefällt wurde. Das Salz

Digitized by Google

wurde aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt; man erhielt es so in prächtigen farblosen rautenförmigen Täfelchen, die vielfach über einander geschoben sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter schwacher Verpuffung mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, der beim Glühen auf Platinblech völlig verbrennt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1160 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten: 26,50 Cc. N trocken bei 0^0 und 1^m Barom. = 0,0438005 Grm. N = 37,76 %. Die Formel: $C_5H_8N_6O_2 . HNO_3 + H_2O$ verlangt: 36,98 % N.

Salpetersaures Melidoessigsäure-Silberoxyd. Versetzt man eine heisse salpetersaure Lösung von Melidoessigsäure mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man je nach der Concentration der Flüssigkeit entweder sofort oder beim Erkalten einen schön krystallinischen Niederschlag, der sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt. Derselbe bildet feine farblose Nädelchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber so schwer löslich sind, dass die Mutterlauge mit Salzsäure versetzt nur ein schwaches Opalisiren zeigt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Entwicklung cyanhaltiger Dämpfe, welche sich theilweise zu einem krystallinischen Sublimate verdichten, und Zurücklassung kohlehaltigen Silbers. Eine Silberbestimmung ergab folgende Werthe:

0,2305 Grm. Substanz wurden in heissem salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt; es wurden erhalten: 0,0860 Grm. AgCl und 0,0025 Grm. Ag = 0,0676 Grm. Ag = 29,33 %. Die Formel: $C_5H_8N_6O_2 . AgNO_3 + H_2O$ verlangt: 29,09 % Ag.

Schwefelsaure Melidoessigsäure. Melidoessigsäure wurde in wenig kochendem Wasser durch allmähliges Hinzufügen von verdünnter reiner Schwefelsäure gelöst; die filtrirte Lösung lässt beim Erkalten grosse dicke prismatische Krystalle anschiessen. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur analysirt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Digitized by Google

1) 0,4115 Grm. Substanz verloren bei 130°: 0,0540 Grm. H_2O = 13,12%.

2) Der in 1) erhaltene trockne Rückstand wurde in heissem salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt; es wurden erhalten: 0,1868 Grm. $BaSO_4$ = 0,06414 Grm. SO_3 = 15,57%.

Die Formel: $(C_5H_8N_6O_2)_2H_2SO_4 + 4H_2O$ verlangt:

	Gef.
SO_3 : 14,87%	15,57
H_2O : 13,38%	13,12

Phosphorsaure Melidoessigsäure. Melidoessigsäure in möglichst wenig heisser verdünnter Phosphorsäure gelöst giebt beim Abdampfen einen Syrup; versetzt man die Lösung mit Alkohol, so entsteht zunächst ein flockiger Niederschlag, der sich schnell in sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Während des Auswaschens mit Alkohol verliert er Phosphorsäure, so dass der Rückstand nicht mehr in Wasser völlig löslich ist; er wurde in heissem Wasser unter Zusatz von noch etwas Phosphorsäure gelöst und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Die phosphorsaure Melidoessigsäure scheidet sich alsdann in schönen nadelförmigen Krystallen aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich sind.

Melidoessigsaures Kali. Melidoessigsäure löst sich leicht in Kalilauge, die Lösung wird durch conc. Kalilauge in der Kälte gefällt, ebenso durch Alkohol. Die Niederschläge sind krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol um so schwerer löslich, je concentrirter derselbe ist; das Salz zieht ungemein leicht Kohlensäure aus der Luft an.

Aehnlich verhält sich das Natronsalz.

12. Verhalten des Cyanamids gegen Acetylchlorid.

Die Versuche über diesen Gegenstand, deren ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung[1]) erwähnt habe, wurden

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 331.

Digitized by Google

in der Absicht unternommen, ein acetylirtes Cyanamid darzustellen. So leicht und einfach diese Aufgabe erscheint, so zeitraubend und mühevoll hat sich ihre Lösung erwiesen, und selbst heute ist es mir noch nicht gelungen, die bei der gegenseitigen Einwirkung der genannten beiden Körper stattfindenden Reactionen vollkommen befriedigend aufzuklären, namentlich ist es mir bisher unmöglich gewesen, das Acetylcyamid rein darzustellen. Wenn ich trotzdem einiges über meine bisherigen Versuche in dieser Richtung erwähne, so geschieht dies hauptsächlich der unerwarteten Reactionen wegen, denen ich begegnet bin. Vermuthlich wird man das Acetylcyamid leichter aus dem Acetylsulfoharnstoff erhalten können, allein mir lag daran, den Weg der directen Substitution zu prüfen.

Giesst man etwas Chloracetyl auf reines Cyanamid, so erfolgt eine explosionsartige Einwirkung mit solcher Wärmeentwicklung, dass ein Theil der Masse verkohlt. In absolutem Aether gelöst wirken dagegen beide Körper ruhig auf einander ein; ich erwartete zunächst, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$CyNH_2 + CH_3 . CO . Cl = Cy(CH_3 . CO)H_2NCl$$

salzsaures Acetylcyamid.

Wenn man eine ätherische Lösung von Chloracetyl zu einer eben solchen von Cyanamid hinzufügt, so entsteht ein blendend weisser Niederschlag, welcher sich durch seinen hohen Chlorgehalt[2]) auszeichnet. Seit ich das salzsaure Cyanamid erhalten habe, war es offenbar, dass derselbe nichts anderes sein konnte, als salzsaures Cyanamid: $CyNH_2 . 2HCl$, verunreinigt mit etwas von der acetylirten Verbindung. Es konnte demnach die Reaction nicht nach der oben gegebenen Gleichung verlaufen sein, es wurde dagegen folgende sehr wahrscheinlich:

$$3CyNH_2 + 2CH_3 . CO . Cl = CyNH_2 . 2HCl + 2Cy(CH_3 . CO)HN$$

salzs. Cyanamid Acetylcyamid.

Für diese Annahme spricht auch noch die Beobachtung,

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 331.

Digitized by Google

dass in allen Versuchen, wo gleiche Moleküle beider Körper zusammengebracht wurden, eine erhebliche Quantität Chloracetyl ausser Reaction blieb. Aus dem erhaltenen Niederschlage gelang es, durch Auflösen in absolutem Alkohol und fractionirtes Fällen mit Aether schliesslich eine kleine Menge einer schön krystallisirenden Substanz zu isoliren, deren Zusammensetzung annähernd mit der eines einfach salzsauren Acetylcyamids übereinstimmt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0,3107 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:
   0,2085 Grm. H_2O = 0,0232 Grm. H = 7,46 % und
   0,3310 Grm. CO_2 = 0,0903 Grm. C = 29,06 %.
2) 0,2510 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten: 36,6 Cc. N trocken bei 0° und 1m Barom. = 0,0604943 Grm. N = 24,1 %.
3) 0,3345 Grm. Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd auf 200° erhitzt, gaben: 0,3810 Grm. AgCl und 0,0015 Grm. Ag = 0,0949 Grm. Cl = 28,37 %.

	Ber.	I.	II.	III.
C_3 = 36	29,87	29,06	—	—
H_5 = 5	4,15	7,46	—	—
N_2 = 28	23,23	—	24,10	—
O = 16	13,29	—	—	—
Cl = 35,5	29,46	—	—	28,37
120,5	100,00			

Zu einem folgenden Versuche wurden auf 3 Mol. Cyanamid nur 2 Mol. Chloracetyl angewendet gemäss der oben gegebenen Gleichung; 19,5 Grm. Cyanamid wurden in absolutem Aether gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und eine Mischung von 24 Grm. Chloracetyl mit dem gleichen Volum Aether allmählig hinzugefügt. Es entstand sofort ein weisser pulveriger Niederschlag, welcher sich schnell absetzte und nach 2tägigem Stehen abfiltrirt wurde. Er wurde mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1325 Grm. Substanz gaben: 0,3000 Grm. AgCl und 0,0065 Grm. Ag = 0,0765 Grm. Cl = 57,58 %.

Digitized by Google

Er bestand also aus ziemlich reinem salzsaurem Cyanamid, welches 61,73 % Cl enthält. Die ätherische Mutterlauge von diesem Niederschlage wurde in Eiswasser gekühlt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, um das vorhandene Acetylcyamid in Verbindung mit Chlorwasserstoff zu fällen. Es entstand ein sehr bedeutender Niederschlag, der ebenfalls abfiltrirt, mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und sodann analysirt wurde. Die Chlorbestimmung ergab:

0,3790 Grm. Substanz lieferten: 0,7625 Grm. AgCl und 0,0085 Grm. Ag = 0,1915 Grm. Cl = 50,53 %.

Also auch dieser Niederschlag enthielt noch sehr viel salzsaures Cyanamid. Aus der ätherischen Mutterlauge desselben schied sich über Nacht eine kleine Menge eines Niederschlags aus, dessen Analyse ergab:

0,3233 Grm. Substanz gaben: 0,5175 Grm. AgCl und 0,0345 Grm. Ag = 0,1394 Grm. Cl = 43,1 %.

Die ätherische Mutterlauge dieses Niederschlages trübte sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas nicht mehr; sie enthielt eine ziemliche Menge Chloracetyl, welches nach dem Neutralisiren mit Natronlauge durch Eisenchlorid als Essigsäure nachgewiesen wurde.

Zweifach salzsaures Acetylcyamid: $(C_2H_3O)HCyN.2HCl$ enthält 45,2 % Cl; es lag hiernach die Möglichkeit vor, dass der Niederschlag, dessen Analyse einen Gehalt von 50 % Chlor ergeben hatte, wenigstens zum Theil aus dieser Verbindung bestände; er wurde deshalb in heissem absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit über Schwefelsäure erkalten gelassen. Es setzte sich eine gewisse Menge einer in kleinen rundlichen Körnern krystallisirten Verbindung ab; eine Chlorbestimmung ergab folgende Werthe:

0,4883 Grm. Substanz gaben: 1,1890 Grm. AgCl und 0,0065 Grm. Ag = 0,2962 Grm. Cl = 60,66 %.

Die Substanz erwies sich demnach als fast reines salzsaures Cyanamid (ber.: 61,73 % Cl).

Die Mutterlauge dieser Verbindung wurde beim weiteren Verdunsten über Schwefelsäure ganz dick und ölig;

Digitized by Google

sie mischte sich nicht mehr mit Aether, wurde aber ein wenig durch denselben getrübt. Nachdem sich eine geringe Menge eines Niederschlages abgesetzt hatte, wurde sie möglichst decantirt und unter die Luftpumpe über Schwefelsäure und Kalihydrat gebracht. Als die Verdünnung der Luft eine ziemlich bedeutende geworden war, schäumte die Flüssigkeit langsam auf und unter fortwährender Abgabe von Chlorwasserstoff verwandelte sie sich endlich in einen ganz zähen, mit Krystallen gemengten Syrup. Es scheint hiernach, als ob das ursprünglich gebildete zweifach salzsaure Acetylcyamid sich bei einem Luftdruck von ca. 150^{mm} zersetzt in Chlorwasserstoff und einfach salzsaures Acetylcyamid, welches letztere aus jenem Syrup in reinem Zustande abzuscheiden mir hoffentlich noch gelingen wird.

Theoretische Betrachtungen.

Es wurde bereits hervorgehoben, dass gegenwärtig zwei Ansichten über die Constitution des Cyanamids bestehen: die eine, ältere, lässt dasselbe als Ammoniak auffassen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Cyan substituirt ist, während die zweite, neuere, demselben die Formel eines Carbodiimids: $C\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right.$ giebt. Eine Isomerie unter den nach den verschiedenen Methoden dargestellten Körpern von der Zusammensetzung CN_2H_2 ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden; dagegen ist es vor Kurzem Weith gelungen, zwei isomere diphenylirte Abkömmlinge der Körper CN_2H_2 zu erhalten, nämlich Carbodiphenylimid: $C\left\{\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}\right.$ und Diphenylcyanamid: $\left.\begin{matrix}CN\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N$.

Die Constitution dieser beiden Verbindungen ist von Weith mit völliger Sicherheit festgestellt worden, allein leider fehlen noch die Angaben über das Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Wasser und Schwefelwasserstoff.

Digitized by Google

In einer früheren Abhandlung über das Carbodiphenylimid[1]) hebt Weith die Analogie dieses Körpers mit dem Cyanamid hervor, welche sich namentlich im Verhalten gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak kundgebe; in der anderen, späteren Abhandlung über Diphenylcyanamid[2]) constatirt jedoch derselbe, dass bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin keine Umlagerung, keine Wanderung einer Phenylgruppe von einem Stickstoffatom etwa an das andere stattgefunden habe. Dieser letztere Umstand, die Entstehung eines wirklichen Cyanamids durch die Einwirkung von Chlorcyan auf ein substituirtes Ammoniak spricht ganz entschieden dafür, dass auch aus Chlorcyan und Ammoniak wirklich Cyanamid und nicht Carbodiimid gebildet wird. Würde auf diese Weise wirklich dieser letztere Körper erzeugt, so setzte dies eine molekulare Umlagerung voraus, für welche vorläufig alle Beweise fehlen. Die Umsetzungen des Cyanamids mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak sind übrigens durchaus nicht geeignet, direct die Gültigkeit der einen oder der anderen Formel zu beweisen; die Entstehung von Harnstoff, Sulfoharnstoff und Guanidin lässt sich durch alle beide leicht erklären:

$$NC.NH_2 + H_2O = H_2N.CO.NH_2$$

und

$$HN.C.NH + H_2O = H_2N.CO.NH_2;$$

für die erste dieser beiden Gleichungen spricht dagegen das durchaus analoge Verhalten sämmtlicher bekannten Nitrile, welche ja ebenfalls durch Aufnahme der Elemente des Wassers in das zugehörige Amid, resp. Ammonsalz übergehen. Was für die Addition von Wasser zu Cyanamid (Amidoformonitril) gilt, gilt natürlich ebenso für Schwefelwasserstoff. Die Umwandlung des Cyanamids durch Ammoniak in Guanidin ist ebenso leicht durch beide Formeln zu erklären:

$$C\begin{cases} N \\ NH_2 \end{cases} + NH_3 = C\begin{cases} NH \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \quad \text{und}$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 10.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 843.

Digitized by Google

$$C\begin{cases}NH\\NH\end{cases} + NH_3 = C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH_2\end{cases};$$

in dem einen wie im anderen Falle muss eine Wanderung eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks zu einem anderen Sticksoffatom angenommen werden. Mit Hülfe dieser Reactionen lässt sich also die Frage nicht entscheiden, zumal da Weith selbst durch die Bildung des Tetraphenylguanidins den strikten Beweis geliefert hat, dass auch ein wirkliches Cyanamid mit Ammoniak ein Guanidin erzeugen kann. Es ist ferner höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das wirkliche Diphenylcyanamid mit Wasser, resp. Schwefelwasserstoff ebenso in einen Diphenylharnstoff, resp. Diphenylsulfoharnstoff übergehen wird, wie das isomere Carbodiphenylimid, doch werden die aus den beiden isomeren Körpern hervorgehenden Verbindungen ebenfalls nur isomer sein:

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}$	$H_2N.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$
Diphenylharnstoff aus Carbodiphenylimid	Diphenylharnstoff aus Diphenylcyanamid.

Es fragt sich nun, ob in den übrigen bekannt gewordenen Reactionen des Cyanamids keine sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung seiner Constitution zu finden sind. Die Metallderivate des Cyanamids zeigen höchst merkwürdige Verhältnisse. Es ist nicht gelungen, eine Silberverbindung mit nur 1 Atom Ag zu erhalten, ebensowenig eine Natriumverbindung mit 2 Atomen Natrium; selbst bei der Anwesenheit der nöthigen Menge Natriumalkoholat erhält man nicht Na_2CyN, sondern stets nur NaHCyN, welches seinerseits aus Silbersalzen sofort die Verbindung Ag_2CyN niederschlägt. Diese Erscheinung zu erklären bin ich ausser Stande; weder die Formel des Cyanamids noch die des Carbodiimids giebt die nöthigen Anhaltspunkte. Vielleicht ergiebt sich später, dass die 3 Affinitätseinheiten des Stickstoffs im Ammoniak doch nicht vollkommen gleichwerthig sind.

Digitized by Google

Die Bildung des Methylamins aus Cyanamid lässt sich ungezwungen durch die Annahme erklären, dass zunächst unter Assimilation von 1 Mol. H_2 Spaltung in HCN und NH_3 eintritt, ersteres aber in statu nascendi sofort durch weitere Wasserstoffaufnahme in Methylamin übergeht. Carbodiimid müsste sich mit Wasserstoff in Methylendiamin umwandeln, von welchem doch kaum zu erwarten steht, dass es mit Zink und Salzsäure behandelt in Methylamin und Ammoniak zerfallen würde. Die beschriebenen Verbindungen des Cyanamids mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff sprechen auch nicht gegen eine Auffassung des Cyanamids als solchen; schon oben wurde hervorgehoben, dass sich diese Körper an die Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff eng anschliesen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Entscheidung der vorliegenden Frage ist die Einwirkung des salpetrigsauren Silberoxyds auf das Cyanamid, wobei, wie ich oben nachgewiesen habe, in sehr bedeutender Menge Cyansilber auftritt. Ebenso, wie man also Cyanamid aus einer anderen Cyanverbindung (CyCl, CyBr) durch eine einfache Reaction darstellen kann, ebenso kann man auch wieder aus dem Cyanamid eine andere Cyanverbindung erhalten. Aus Carbodiimid könnte isocyansaures Silberoxyd (welches jedenfalls primär gebildet wird) nur durch eine molekulare Umlagerung entstehen, welche derjenigen entgegengesetzt wirkte, welche für seine Bildung aus Chlorcyan und Ammoniak nothwendig war — wie gezwungen eine solche Annahme wäre, braucht nicht näher erörtert zu werden. Aus Cyanamid dagegen bildet sich das isocyansaure Salz durch genau die nämliche Reaction, infolge deren aus anderen Amidokörpern Hydroxylderivate entstehen und ohne dass man eine molekulare Umlagerung zu Hülfe zu nehmen nöthig hätte. Fassen wir also alle vorliegenden Thatsachen nochmals zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Es sind zwei Körper[1]) möglich, denen beiden die

[1]) Denkbar wäre vielleicht noch ein dritter, in welchem der Kohlenstoff zweiwerthig fungirte: $N''' \left\{ \begin{matrix} C'' \\ NH_2 \end{matrix} \right.$.

Digitized by Google

Formel CN_2H_2 zukömmt, Cyanamid: $CN.NH_2$ und Carbodiimid: $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$. Bis jetzt ist nur einer dieser beiden Körper bekannt, und da sich derselbe leicht aus anderen Cyanverbindungen bildet, auch wieder in solche überführbar ist, ferner da alle seine bekannten Reactionen sich leichter und ungezwungener erklären lassen unter Zuhülfenahme der ersten Formel, so ist derselbe als das wirkliche Cyanamid anzusprechen, oder, was damit zusammenfällt, als das Amid der Isocyansäure, resp. Amidoformonitril. Das Carbodiimid ist noch nicht bekannt, es muss erst noch dargestellt werden. —

Melidoessigsäure. Schliesslich sei mir noch gestattet auf einige Beziehungen hinzuweisen, welche wenigstens den empirischen Formeln nach zwischen der genannten Verbindung und der Harnsäure bestehen; ich erwähne dieselben nur, um mir das Recht, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, zu wahren.

Vergleicht man die Eigenschaften der substituirten Cyanamide und namentlich das Verhalten des Acetylcyamids mit den Eigenschaften der Harnsäure und ihrer Derivate, so sieht man leicht, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden existirt — der einzige Anhaltspunkt, welcher überhaupt zur Aufstellung jener Ansicht geführt hat, ist der Umstand, dass sich aus Harnsäure etc. leicht Harnstoff erhalten lässt. Dieser Grund aber ist, gegenüber der totalen sonstigen Verschiedenheit beider Körperklassen, als völlig ungenügend zu erachten. Betrachtet man dagegen die Melidoessigsäure und ihre Verbindungen, so zeigt sich eine auffallende Aehnlichkeit mit Harnsäure resp. Guanin etc.; sie ist durch dieselbe Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, sie bildet ebenso schön krystallisirende Salze, welche in Wasser nicht allzu leicht löslich sind, und mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sie eine Verbindung, welche dem salpetersauren Guanin-, Xanthin- und Sarkinsilberoxyd sehr ähnlich und wie diese durch ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in kalter verdünnter Salpetersäure charakterisirt ist. Betrachtet man ferner die

Digitized by Google

Zusammensetzung der Melidoessigsäure, so zeigt es sich, dass sie der Harnsäure und Pseudoharnsäure sehr nahe steht; man hat nämlich:

$C_5N_6H_8O_2 - 2NH_3 + H_2O = C_5N_4H_4O_3$ = Harnsäure und
$C_5N_6H_8O_2 - 2NH_3 + 2H_2O = C_5N_4H_6O_4$ = Pseudoharnsäure.

Diese Beziehungen laufen also auf eine Ersetzung der Amidgruppe in der Melidoessigsäure durch Hydroxyl, resp. zweier Amidgruppen durch ein Sauerstoffatom hinaus. Sucht man diese Vorstellungen symbolisch auszudrücken, so gelangt man zu folgenden Formeln:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.NH_2 \\ CN.NH \\ CN.NH_2 \end{matrix}\right\} CO.OH$$ — Melidoessigsäure

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right\} CO.OH$$ — Pseudoharnsäure (Ammelidoessigsäure).

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ O\begin{matrix} CN \\ CN.NH \\ CN \end{matrix} \end{matrix}\right\} CO.OH$$ — Harnsäure.

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \begin{matrix} CN \\ CN.NH \\ CN \end{matrix} \end{matrix}\right\} CO.OH$$ — Xanthin

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \begin{matrix} CN \\ CN.NH \\ CN \end{matrix} \end{matrix}\right\} CO.H - C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \begin{matrix} CN \\ CN.NH \\ CN \end{matrix} \end{matrix}\right\} CO.NH_2$$

Sarkin Guanin

Es kann selbstverständlich meine Absicht nicht sein, schon jetzt die bestimmte Behauptung aufzustellen, dass die oben stehenden Formeln wirklich den Körpern zukommen, deren Namen ich daneben gesetzt habe; dies wird erst dann möglich sein, wenn es gelungen sein wird, die Harn-

Digitized by Google

säure oder auch nur die Pseudoharnsäure aus der Melidoessigsäure künstlich darzustellen. Mit Versuchen in dieser Richtung bin ich beschäftigt. Auf Eines aber möchte ich noch hinweisen, dass nämlich die oben gegebene Formel für Harnsäure die von Strecker aufgefundene Zersetzung in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak auf das Einfachste erklärt, namentlich wenn man noch ausserdem berücksichtigt, dass die Harnsäure bei der trockenen Destillation sehr viel Cyansäure, resp. Cyanursäure entstehen lässt. Erhitzt man nämlich Harnsäure mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, so zerfällt sie nach obiger Formel zunächst in Glycocoll und Cyanursäure:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C\left\{\begin{array}{l} \quad H_2 \\ O\begin{array}{l} \diagup CN \\ \;\; CN\,.\,NH \\ \diagdown CN \end{array}\end{array}\right\} CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Glycocoll}}{C\left\{\begin{array}{l} H_2 \\ H_2N \end{array}\right\} CO_2H} + \underset{\text{Cyanursäure.}}{\left\{\begin{array}{l} CN\,.\,OH \\ CN\,.\,OH \\ CN\,.\,OH \end{array}\right.}$$

Dass die Cyanursäure aber ihrerseits beim Erhitzen mit concentrirten Säuren selbst sehr leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, ist eine längst bekannte Thatsache. Wenn sich die oben ausgesprochene Ansicht bewahrheiten sollte, so würde zur völligen Aufklärung der Constitution der Harnsäure namentlich nöthig sein, die Cyanursäure zu untersuchen, um darüber Aufschluss zu erlangen, in welcher Weise man sich die gegenseitige Verbindung der drei Moleküle Cyansäure zu 1 Mol. Cyanursäure zu denken hat.

Leipzig, den 25. Januar 1875.

Digitized by Google

Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure;

von

C. Neubauer.

(Zweite Abhandlung.)[1])

In meiner ersten Abhandlung über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure habe ich dargethan:

1) dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure in einem gewissen Verhältnisse zu der Menge der vorhandenen Hefenkeime steht;
2) dass die Salicylsäure selbst schon in äusserst geringer Menge im Stande ist, das Wachsen und Vermehren der Hefe bedeutend zu verlangsamen und zu verringern;
3) dass wenn die Hefe vollständig getödtet werden soll, die Salicylsäuremenge sich nach der Quantität der vorhandenen Hefenzellen richten muss.

Zur weiteren Begründung dieser Thatsachen wurden zunächst noch folgende Versuche angestellt:

1. Versuchsreihe.

300 Cc. eines, durch Erwärmen conservirten Neroberger Mostes wurden am 14. December 1874 mit einem Tropfen einer sehr schwach milchigen Weinhefe, wovon 1 Cc. nur 0,00049 Grm. Trockensubstanz enthielt, versetzt. Je 50 Cc. dieses Mostes erhielten sodann folgende Zusätze von Salicylsäure:

No. 1.	Keine Salicylsäure	
„ 2.	0,00035 Grm.	Salicylsäure
„ 3.	0,0007 „	„
„ 4.	0,0010 „	„
„ 5.	0,0014 „	„
„ 6.	0,0018 „	„

[1]) Erste Abhandlung s. S. 1 ff.

Digitized by Google

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

No. 1.	0.	
„ 2.	7	Grm. pro 1000 Liter Most
„ 3.	14	„ „ „ „ „
„ 4.	20	„ „ „ „ „
„ 5.	28	„ „ „ „ „
„ 6.	36	„ „ „ „ „

No. 1 zeigte am 17. Morgens, also nach 3 Tagen, Trübung und lebhaftes Wachsen der Hefenzellen. Am Nachmittage desselben Tages trat deutliche Gährung ein.

No. 2 zeigte am 17. ebenfalls Trübung und Wachsthum; No. 3 dagegen erst am 18.

No. 4, 5 und 6 waren am 6. Januar, also nach 23 Tagen, noch absolut ohne jede Spur von Wachsthum und Gährung.

Am 6. Januar wurde daher der Versuch unterbrochen, und die gewachsenen Hefenmengen quantitativ bestimmt. Es ergaben sich folgende Mengen:

No. 1.	Ohne Salicylsäure ergab	0,247	Grm. Hefe
„ 2.	Mit 7 Grm. Salicyls. pro 1000 Liter ergab	0,197	„ „
„ 3.	„ 14 „ „ „ „ „ „	0,126	„ „

Dieser Versuch, bei welchem die Hefenaussaat eine überaus geringe war, zeigt also wiederum, dass schon verhältnissmässig geringe Mengen von Salicylsäure genügen, um Spuren von Hefenkeimen vollständig zu tödten, und weiter, dass die in gleichen Zeiten gewachsenen Hefenmengen von den vorhandenen Quantitäten der Salicylsäure abhängig sind.

2. Versuchsreihe.

1500 Cc. conservirter Most wurden am 26. Februar 1875 mit 1 Cc. eines stark gährenden Mostes, in welchem junge Hefenzellen sich in lebhaftem Wachsthum in grösster Menge befanden, versetzt und auf je 200 Cc. folgende Mengen von Salicylsäure zugefügt:

Digitized by Google

No. 1. 200 Cc. blieben ohne Salicylsäure
„ 2. 200 Cc. erhielten 0,002 Grm. Salicylsäure
„ 3. 200 „ „ 0,004 „ „
„ 4. 200 „ „ 0,008 „ „
„ 5. 200 „ „ 0,012 „ „
„ 6. 200 „ „ 0,016 „ „
„ 7. 200 „ „ 0,020 „ „

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

No. 1. 0.
„ 2. 10 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most
„ 3. 20 „ „ „ „ „ „
„ 4. 40 „ „ „ „ „ „
„ 5. 60 „ „ „ „ „ „
„ 6. 80 „ „ „ „ „ „
„ 7. 100 „ „ „ „ „ „

Am 1. März, also am dritten Tage nach gemachter Aussaat, liess sich in No. 1 bis 5 Wachsen und Vermehren der Hefenzellen nachweisen. Am 2. März, Morgens war in No. 1, 2 und 3 ziemlich lebhafte Gährung, in No. 4 und 5 dagegen nur schwache Gährung eingetreten. No. 6 zeigte an demselben Tage schwaches Wachsthum, aber noch keine deutliche Gährung. In No. 7 liess sich weder Wachsen der Hefe noch Gährung constatiren, der Most war an diesem Tage noch vollständig unverändert.

Am 2. März erhielten darauf No. 2, 3, 4 und 5 einen weiteren Zusatz von je 0,004 Grm. Salicylsäure, wodurch die Verhältnisse folgende wurden:

No. 1. 0.
„ 2. Auf 200 Cc. Most 0,006 Grm., pro 1000 Liter 30 Grm. Salicyls.
„ 3. „ 200 „ „ 0,008 „ „ „ „ 40 „ „
„ 4. „ 200 „ „ 0,012 „ „ „ „ 60 „ „
„ 5. „ 200 „ „ 0,016 „ „ „ „ 80 „ „

Am 3. März Morgens waren No. 2, 3, 4 und 5 noch in voller Gährung. No. 6 zeigte ebenfalls bereits schwache Spuren von Gährung. No. 2, 3, 4, 5 und 6 erhielten darauf am 3. März abermals einen weiteren Zusatz von je 0,004 Grm. Salicylsäure. Die Verhältnisse waren jetzt folgende:

Digitized by Google

No. 1. 0.
„ 2. Auf 200 Cc. Most 0,010 Grm., pro 1000 Liter 50 Grm. Salicyls.
„ 3. „ 200 „ „ 0,012 „ „ „ „ 60 „ „
„ 4. „ 200 „ „ 0,016 „ „ „ „ 80 „ „
„ 5. „ 200 „ „ 0,020 „ „ „ „ 100 „ „
„ 6. „ 200 „ „ 0,020 „ „ „ „ 100 „ „

No. 7 zeigte am 3. März, also nach 5 Tagen, noch keine Spur von Wachsthum und Gährung.

Da die vermehrten Mengen von Salicylsäure die Gährung nicht sistirten, so erhielten No. 2, 3, 4, 5 und 6 am Abend des 3. März abermals einen Zusatz von je 0,004 Grm. Auch am 4. März war die Gährung in No. 2, 3, 4 und 5 noch ziemlich lebhaft, schwach dagegen in No. 6, aber auch No. 7 zeigte jetzt, nach 7 Tagen, die ersten leisen Spuren von Gährung. No. 2 bis 5 erhielten abermals einen Salicylsäurezusatz von je 0,004 Grm.; No. 6 dagegen von 0,008 Grm.; in No. 7 aber wurde die Salicylsäuremenge von 0,02 Grm. auf 0,04 Grm., also auf das doppelte, gebracht.

Am 4. März waren also die Verhältnisse folgende:

No. 1. 0.
„ 2. Auf 200 Cc. Most 0,018 Grm., pro 1000 Liter 90 Grm. Salicyls.
„ 3. „ 200 „ „ 0,020 „ „ „ „ 100 „ „
„ 4. „ 200 „ „ 0,024 „ „ „ „ 120 „ „
„ 5. „ 200 „ „ 0,028 „ „ „ „ 140 „ „
„ 6. „ 200 „ „ 0,032 „ „ „ „ 160 „ „
„ 7. „ 200 „ „ 0,040 „ „ „ „ 200 „ „

Aber auch diese Quantitäten genügten noch nicht, um die Gährung vollständig zu unterdrücken, so dass ich am 5. März einer jeden No., mit Ausnahme von 1, einen weiteren Zusatz von Salicylsäure, aber diesmal von 0,02 Grm., gab, wodurch endlich das gewünschte Resultat erzielt wurde.

Die Verhältnisse waren also jetzt folgende:

No. 1. 0.
„ 2. Auf 200 Cc. Most 0,038 Grm., pro 1000 Liter 190 Grm. Salicyls.
„ 3. „ 200 „ „ 0,040 „ „ „ „ 200 „ „
„ 4. „ 200 „ „ 0,044 „ „ „ „ 220 „ „
„ 5. „ 200 „ „ 0,048 „ „ „ „ 240 „ „
„ 6. „ 200 „ „ 0,052 „ „ „ „ 260 „ „
„ 7. „ 200 „ „ 0,060 „ „ „ „ 300 „ „

Digitized by Google

Die Gährung hörte jetzt bald auf, so dass am 17. März, nachdem sich alle Flüssigkeiten geklärt hatten, also nach 19 Tagen, der Versuch unterbrochen werden konnte.

In No. 1 zeigte die Hefe eine schöne helle Farbe, während sie in allen mit Salicylsäure versetzten Proben einen bräunlichen Farbenton angenommen hatte.

Da die früheren Versuche genügend bewiesen haben, dass die Quantitäten der in gleichen Zeiten gewachsenen Hefenmengen sich nach den vorhandenen Mengen von Salicylsäure richten, so unterliess ich in dieser Versuchsreihe die quantitativen Bestimmungen der Hefenmengen, und begnügte mich damit, den Vergährungsgrad jeder einzelnen Probe zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden die vergohrenen Flüssigkeiten auf ein gleiches Volum von je 250 Cc. gebracht und sodann die spec. Gewichte bestimmt. Nachdem darauf der Alkohol durch Eindampfen entfernt und das ursprüngliche Volum wieder hergestellt war, wurde von dieser entgeisteten Flüssigkeit abermals das spec. Gewicht genommen. Die Differenz beider Dichtigkeitsbestimmungen giebt über die mehr oder weniger weit fortgeschrittene Gährung genügenden Aufschluss.

Es ergaben sich folgende Resultate:

No.	Spec. Gew. der Flüssigkeit mit Alkohol.	Spec. Gew. der Flüssigkeit ohne Alkohol.	Entsprech. Grade nach Oechsle.	Zugesetzte Salicyls.-Mengen auf 200 Cc. Most.	Salicyls.-Menge pro 1000 Liter.	Differenz der spec. Gewichte.
1	0,9972	1,0086	8,6°	0	0	114
2	1,0042	1,0151	15,1°	0,038 Grm.	190 Grm.	109
3	1,0060	1,0160	16°	0,040 „	200 „	100
4	1,0138	1,0223	22,3°	0,044 „	220 „	85
5	1,0155	1,0245	24,5°	0,048 „	240 „	90
6	1,0264	1,0340	34,0°	0,052 „	260 „	76
7	1,0408	1,0455	45,5°	0,060 „	300 „	47

Digitized by Google

Haben die früheren Versuche überzeugend dargethan, dass die Quantität der in derselben Zeit, unter sonst absolut gleichen Verhältnissen, gewachsenen Hefenmengen mit einem steigenden Gehalte an Salicylsäure entsprechend abnehmen, so zeigt die oben mitgetheilte Versuchsreihe, dass dasselbe mit dem Vergährungsgrad der Fall ist. Ueberall sehen wir, dass die spec. Gewichte der vom Alkoholgehalte befreiten Flüssigkeiten mit dem grösseren Gehalte an Salicylsäure wachsen, derart, dass zwischen dem spec. Gewichte der alkoholigen und der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit in No. 1, ohne Salicylsäure, sich eine Differenz von 0,9972 bis 1,0086, also von 114, ergiebt, während in No. 7 mit dem Maximum von Salicylsäure das spec. Gewicht der alkoholhaltigen und alkoholfreien Flüssigkeit nur von 1,0408 bis 1,0455, also nur um 47, differirte.

Die Versuchsreihe zeigt aber auch, eben so wie zum Theil schon frühere, dass die zur Unterdrückung der Gährung erforderliche Salicylsäuremenge in einem abhängigen Verhältniss von der Menge der vorhandenen Hefenzellen steht und endlich, dass zur Unterdrückung und gänzlichen Sistirung einer bereits begonnenen Gährung, in welcher die ausgesäete Hefe in üppigem Wachsen und Vermehren begriffen ist, verhältnissmässig grosse Mengen von Salicylsäure erforderlich sind.

Der Werth der Salicylsäure liegt also nicht darin, einen noch in der Gährung begriffenen Wein mit noch sprossenden und sich vermehrenden Hefenzellen in der Gährung aufzuhalten, sondern Weine, die die Blüthe ihrer Entwickelung erreicht haben, gegen die weitere Entwickelung und Wirkung etwa noch vorhandener Spuren von Hefenkeimen zu sichern, und dadurch unliebsame Nachgährungen, namentlich auf der Flasche, zu verhindern. Zur weiteren Begründung dieser Thatsachen wurde noch die folgende Versuchsreihe angestellt.

Digitized by Google

3. Versuchsreihe.

Auch zu dieser Reihe diente ein conservirter Neroberger Most aus dem Jahre 1873.

Die Analyse dieses Mostes ergab folgende Resultate:

Extractgehalt durch Abdampfen bestimmt	20,75%
Zucker nach Fehling	16,89 „
Freie Säure	1,16 „
Stickstoff	0,0791 „
Mineralstoffe	0,344 „
Spec. Gewicht	1,0834
Saccharometergehalt nach Balling	20,2 „

Von diesem Most wurden am 20. März je 200 Cc. in folgenden Verhältnissen mit Weinhefe und Salicylsäure versetzt:

No. 1. 200 Cc. erhielten einen Tropfen eines in starker Gährung befindlichen Mostes und keine Salicylsäure.

No. 2. 200 Cc. erhielten einen Tropfen desselben stark gährenden Mostes und 0,020 Grm. Salicylsäure.

No. 3. 200 Cc. erhielten 2 Tropfen desselben Mostes und 0,02 Grm. Salicylsäure.

No. 4. 200 Cc. erhielten 3 Tropfen desselben Mostes und 0,02 Grm. Salicylsäure.

No. 1 zeigte am 22. Morgens deutliche Trübung; das Mikroskop liess lebhaft sprossende Hefenzellen in erheblicher Menge erkennen. No. 2, 3, 4 zeigten noch dieselbe Klarheit wie zu Anfang.

Am 23. fing No. 1, nachdem sich die Hefe bedeutend vermehrt hatte und bereits einen Absatz am Boden des Kolbens bildete, zu gähren an. No. 2, 3 und 4 zeigten Wachsthum, aber keine Gährung.

Am 24. Abends zeigte No. 4 die ersten Spuren von Gährung durch schwache Schaumbildung an der Oberfläche. Da No. 4 den grössten Zusatz von Hefe (3 Tropfen) erhalten hatte, so wurde hier am 25. Morgens die Salicylsäure vermehrt und zwar durch weitere 0,02 Grm.

No. 4 enthielt also am 25. 0,04 Grm. Salicylsäure, entsprechend 200 Grm. pro 1000 Liter Most. Am 25. Nachmittags zeigte No. 3 mit 2 Tropfen Hefe und am 26. Morgens No. 2 mit einem Tropfen Hefe die ersten

Digitized by Google

schwachen Spuren von Gährung; beide Proben erhielten darauf ebenfalls einen weiteren Zusatz von 0,02 Grm. Salicylsäure.

Während in Nr. 1, unter sehr bedeutender Vermehrung der Hefe, die Gährung ihren normalen Verlauf nahm, schritt in den übrigen Gefässen, die jetzt auf 200 Cc. Most 0,04 Grm. Salicylsäure, entsprechend 200 Grm. pro 1000 Liter, enthielten, die Gährung nicht sichtbarlich weiter. Am 1. April, also nach 12 Tagen, hatten sich sämmtliche Flüssigkeiten geklärt und zeigten nun folgende spec. Gewichte:

No. 1. Ohne Salicylsäure und mit einen Tropfen Hefe versetzt = 1,002.

No. 2. Mit 0,04 Grm. Salicylsäure und mit einen Tropfen Hefe versetzt = 1,0645.

No. 3. Mit 0,04 Grm. Salicylsäure und mit zwei Tropfen Hefe versetzt = 1,0566.

No. 3. Mit 0,04 Grm. Salicylsäure und mit drei Tropfen Hefe versetzt = 1,0645.

Da nun das spec. Gewicht des ursprünglichen Mostes 1,0834 war, so berechnet sich die scheinbare Attenuation der vergohrenen Flüssigkeiten am 1. April, nach der Formel p – m, worin p die ursprüngliche Saccharometeranzeige und m die Saccharometeranzeige der vergohrenen Flüssigkeiten bedeutet, wie folgt:

No. 1. Spec. Gew. der vergohrenen Flüssigkeit = 1,002 = 0,500 % Extract.
Scheinbare Attenuation also 20,2 — 0,5 = **19,7.**

No. 2. Spec. Gew. der vergohrenen Flüssigkeit = 1,0645 = 15,721 % Extract.
Scheinbare Attenuation also 20,2 — 15,721 = **4,48.**

No. 3. Spec. Gew. der vergohrenen Flüssigkeit = 1,0566 = 13,857 % Extract.
Scheinbare Attenuation also 20,2 — 13,857 = **6,34.**

No. 4. Spec. Gew. der vergohrenen Flüssigkeit = 1,0645 = 15,721 % Extract.
Scheinbare Attenuation also 20,2 — 15,721 = **4,48.**

Jede Probe, mit Ausnahme von Nr. 1, erhielt hierauf am 1. April einen weiteren Zusatz von 3 Tropfen derselben

Digitized by Google

Hefenflüssigkeit. Eine sichtbare Gährung trat nicht mehr ein; am 12. hatten sich alle Flüssigkeiten geklärt. Der Versuch wurde also unterbrochen und darauf die spec. Gewichte der alkoholhaltigen und der vom Alkohol befreiten Flüssigkeiten bestimmt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	Mit Alkohol.	Ohne Alkohol.
No. 1.	1,000	1,0154
„ 2.	1,0310	1,0410
„ 3.	1,0354	1,0435
„ 4.	1,0330	1,0420.

Da von diesem Moste die ursprüngliche Saccharometerangabe = 20,2 % bekannt ist, so lässt sich aus diesen Bestimmungen der wirkliche Vergährungsgrad der einzelnen Flüssigkeiten, nach der Formel

$$p : p - 1 = 1 : \nu', \text{ woraus}$$

$$\nu' = \frac{p - n}{p},$$

worin p die Saccharometeranzeige des ursprünglichen Mostes und n die Saccharometeranzeige der vergohrenen und vom Alkohol befreiten Flüssigkeit bedeutet, berechnen.

Wäre die Vergährung eine absolut vollständige gewesen, so würde n=o und der wirkliche Vergährungsgrad wäre in diesem Falle $\frac{p-n}{p} = 1$. Allein selbst bei der Gährung des reinsten Rohrzuckers wird erfahrungsmässig dieser nicht gerade auf in Kohlensäure und Alkohol zerlegt, so dass ein Vergährungsgrad von 1 thatsächlich nie erreicht wird. Immer wird man einen Bruch erhalten, der um so grösser ist, sich 1 um so mehr nähern wird, je weiter die Gährung vorgeschritten ist. Ein Vergährungsgrad von 0,7 wird also z. B. anzeigen, dass von der ursprünglichen Saccharometerangabe des in Gährung versetzten Mostes 70 % durch die geistige Gährung verschwunden und 30 % in der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit zurückgeblieben sind.

Aus den oben mitgetheilten Bestimmungen berechnen sich in unserem Versuche folgende Vergährungsgrade:

Digitized by Google

No. 1. 0,809 = 80,9 %
„ 2. 0,498 = 49,8 „
„ 3. 0,468 = 46,8 „
„ 4. 0,486 = 48,6 „

Die bedeutend gährungshemmende Kraft der Salicylsäure zeigt sich also auch in dieser Versuchsreihe auf das Schlagendste.

Versuche mit Mycoderma vini (Kahmpilz) und Mycoderma aceti (Essigpilz).

1. Zu dem ersten Versuche diente ein 1874er Assmannshäuser Rothwein, der bereits bei unvorsichtig geleiteter Gährung, einen sehr schwachen Essigstich bekommen hatte.

Je 100 Cc. dieses Weins wurden mit verschiedenen Mengen von Salicylsäure versetzt und erhielten darauf eine Aussaat von Mycoderma vini.

Die eingehaltenen Verhältnisse waren folgende:

No. 1. Keine Salicylsäure, allein eine Aussaat von Mycoderma vini.
„ 2. 100 Cc. mit 0,002 Grm. Salicylsäure, pro 1000 Liter 20 Grm.
„ 3. 100 „ „ 0,004 „ „ „ „ „ 40 „
„ 4. 100 „ „ 0,006 „ „ „ „ „ 60 „
„ 5. 100 „ „ 0,008 „ „ „ „ „ 80 „
„ 6. 100 „ „ 0,010 „ „ „ „ „ 100 „

Die zugesetzten Mengen von Salicylsäure genügten nicht, um auf diesem Wein die Entwicklung der Mycoderma zu verhindern. Nach und nach bedeckten sich alle 6 Proben mit einer Decke der Mycoderma vini. Nach einiger Zeit zeigte das Mikroskop eine Beimischung von Mycoderma aceti, welche allmählich ausserordentlich zunahm und schliesslich den Kahmpilz vollständig verdrängte. Die mikroskopischen Bilder entsprachen genau den Abbildungen, welche Pasteur in seinem vorzüglichen Werke „Études sur le vin“ auf Tafel 2, 3 und 4, von dem allmählichen Fortschreiten der Essiggährung des Weins gibt.

Der Wein hatte 7,73 % Alkohol und 0,45 % Säure. Am 22. März, nach 19tägigem offnen Stehen an der Luft,

Digitized by Google

wurde der Versuch unterbrochen und in jeder Probe die gebildete Essigsäure durch Titriren bestimmt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

No. 1.	Ohne Salicylsäure enthielt								5,12 %	Essigsäure.
„ 2.	Mit 0,002	Grm.	Salicylsäure	auf	100	Cc.	Wein		4,86 „	„
„ 3.	„ 0,004	„	„	„	„	„	„		4,62 „	„
„ 4.	„ 0,006	„	„	„	„	„	„		4,08 „	„
„ 5.	„ 0,008	„	„	„	„	„	„		3,38 „	„
„ 6.	„ 0,010	„	„	„	„	„	„		2,46 „	„

Wie die Zahlen zeigen, hatte auch hier die Salicylsäure die Essiggährung bedeutend verlangsamt, allein selbst in der Probe No. 6, mit 100 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Wein, war die Essigbildung doch bereits sehr weit vorgeschritten.

2. Von demselben Weine, welcher ausserordentlich zur Kahm- und Essigbildung neigte, wurden darauf am 23. März weitere Ansätze gemacht und zwar mit folgenden Mengen von Salicylsäure.

No. 1.	Ohne Salicylsäure.									
„ 2.	100	Cc.	mit	0,014	Grm.,	pro	1000	Liter	140	Grm.
„ 3.	100	„	„	0,016	„	„	„	„	160	„
„ 4.	100	„	„	0,018	„	„	„	„	180	„
„ 5.	100	„	„	0,020	„	„	„	„	200	„

Einen weiteren Zusatz von Mycoderma erhielten die einzelnen Proben nicht, da der Wein, welcher inzwischen zum Theil in angebrochenen Flaschen gestanden hatte, einen unverkennbaren Essigstich zeigte. Die Säure hatte sich bereits von 0,45 % bis 0,504 % vermehrt.

Am 1. April, also nach 7tägigem offnen Stehen an der Luft, zeigten sich bereits folgende Säuremengen:

No. 1.	0,84 %	Essigsäure;	bedeckt	mit	Mycoderma	aceti.	
„ 2.	0,61 „	„	„	„	„	„	
„ 3.	0,49 „	„	„	„	„	„	
„ 4.	0,78 „	„	„	„	„	„	
„ 5.	0,81 „	„	„	„	„	„	

Am 8., also nach 16tägigem offnen Stehen an der Luft, ergaben sich folgende Resultate:

Digitized by Google

No. 1.	Ohne Salicylsäure							6,6 %	A.
„ 2.	Mit 140 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter							4,2 „	„
„ 3.	„ 160 „	„	„	„	„	„		3,6 „	„
„ 4.	„ 180 „	„	„	„	„	„		4,1 „	„
„ 5.	„ 200 „	„	„	„	„	„		4,0 „	„

Bei diesem Weine, der bereits einen deutlichen Essigstich vor dem Versuch zeigte, genügten also selbst 200 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Wein nicht, um die Entwicklung der Mycoderma aceti und die dadurch bewirkte Essiggährung zu verhindern.

Wie also verhältnissmässig grosse Mengen von Salicylsäure erforderlich sind, um eine bereits begonnene Alkoholgährung zu unterdrücken, so ist dasselbe auch bei der Essiggährung der Fall. Auch hier scheint die erforderliche Menge von Salicylsäure sich nach der vorhandenen Quantität der Pilzkeime zu richten.

3. Zu dieser Versuchsreihe diente ein Oesterreichischer Weisswein mit 0,43 % Säure und 8,03 % Alkohol.

Je 100 Cc. dieses Weins wurden am 3. März mit verschiedenen Mengen von Salicylsäure versetzt und erhielten darauf eine Aussaat derselben Mycoderma vini, welche in der ersten Versuchsreihe gedient hatte.

Die eingehaltenen Verhältnisse waren folgende:

No. 1.	100 Cc. ohne Salicylsäure.									
„ 2.	100 „	mit	0,002	Grm.	Salicylsäure,	pro	1000	Liter	20	Grm.
„ 3.	100 „	„	0,004	„	„	„	„	„	40	„
„ 4.	100 „	„	0,006	„	„	„	„	„	60	„
„ 5.	100 „	„	0,008	„	„	„	„	„	80	„
„ 6.	100 „	„	0,010	„	„	„	„	„	100	„

Auf No. 1, 2 und 3 entwickelten sich nach und nach erhebliche Mengen von Mycoderma vini; erheblich weniger auf No. 4. Allmählich mischte sich auch hier der Mycoderma vini mehr und mehr Mycoderma aceti bei, bis letztere schliesslich den Kahmpilz vollständig verdrängte.

Auf No. 5 und 6 kamen die Pilze nicht sichtbar zur Entwicklung.

Am 22. März, also nach 19tägigem offnen Stehen an der Luft, wurden die Weine titrirt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Digitized by Google

No. 1.	100 Cc.	ohne	Salicylsäure				3,92 %	Essigsäure.
„ 2.	100 „	mit	0,002	Grm.	Salicylsäure		3,64 „	„
„ 3.	100 „	„	0,004	„	„		1,80 „	„
„ 4.	100 „	„	0,006	„	„		0,49 „	„
„ 5.	100 „	„	0,008	„	„	}	0,465 %	Weinsäure.
„ 6.	100 „	„	0,010	„	„	}		

Bei diesem Weine genügten also Quantitäten von 80—100 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Wein, um die Entwicklung von Mycoderma vini und aceti, bei offenem Stehen an der Luft, also unter den ungünstigsten Verhältnissen, für längere Zeit zu unterdrücken.

Am 31. März, nachdem die Weine also in offenen Kolben 28 Tage an der Luft gestanden hatten, wurden dieselben abermals titrirt. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

No. 1.	100 Cc.	ohne	Salicylsäure				6,6 %	Essigsäure.
„ 2.	100 „	mit	0,002	Grm.	Salicylsäure		5,4 „	„
„ 3.	100 „	„	0,004	„	„		5,3 „	„
„ 4.	100 „	„	0,006	„	„		4,8 „	„
„ 5.	100 „	„	0,008	„	„		0,6 %	Weinsäure.
„ 6.	100 „	„	0,010	„	„		0,465 „	„

No. 5 und 6 hatten sich am 20. April, nachdem sie also nach gemachter Aussaat von Mycoderma vini, 48 Tage in offenen Gefässen frei an der Luft gestanden hatten, allmählich mit einer Decke von Mycoderma vini überzogen, allein auch unter diesen ungünstigsten Bedinguugen hatte die Säurebildung nur sehr geringe Fortschritte gemacht. Die Titration ergab am 20. April:

No. 5. 100 Cc. mit 0,008 Grm. Salicylsäure = 0,81 % Weinsäure oder 0,648 % Essigsäure.

No. 6. 100 Cc. mit 0,01 Grm. Salicylsäure ergab 0,614 % Weinsäure, entsprechend 0,582 % Essigsäure.

4. Am 26. März wurde derselbe österreicher Weisswein, mit 0,43 % Säure und 8,03 % Alkohol, in folgenden Verhältnissen mit Salicylsäure versetzt:

Digitized by Google

No. 1.	100	Cc.	ohne	Salicylsäure.						
„ 2.	100	„	mit	0,005	Grm.	Salicylsäure,	pro	1000	Liter	50 Grm.
„ 3.	100	„	„	0,010	„	„	„	„	„	100 „
„ 4.	100	„	„	0,015	„	„	„	„	„	150 „
„ 5.	100	„	„	0,020	„	„	„	„	„	200 „
„ 6.	100	„	„	0,025	„	„	„	„	„	250 „

Jede Probe erhielt darauf einen Zusatz von 5 Tropfen eines an Mycoderma aceti sehr reichen, bereits vollständig in Essig übergegangenen Rothweins.

Am 8. April, also nach 13tägigem Stehen an der Luft, bezogen sich Nr. 1 und 2 mit einer noch ziemlich leichten Decke von Mycoderma vini. Am 13., also nach 17 Tagen, zeigte Nr. 1 unter dem Mikroskop eine Mischung von Mycoderma vini und aceti auf der Oberfläche, und auch der Geruch verrieth schon die begonnene Essigbildung. An demselben Tage war die Mycoderma vini von Nr. 2 noch vollständig frei von Mycoderma aceti.

Am 13. April, also nach 17 Tagen, wurden die ersten Titrirungen gemacht wobei sich folgende Zahlen ergaben.

No. 1. 100 Cc. mit Aussaat von Mycoderma aceti, hatten sich mit einer aus Mycoderma vini und aceti bestehenden Pilzdecke überzogen. Die Säuremenge betrug 1,216 % Essigsäure.

No. 2. 100 Cc. mit Aussaat von Mycod. aceti und einem Zusatz von 0,005 Grm. Salicylsäure hatten eine leichte Decke von Mycoderma vini und zeigten einen Säuregehalt von nur 0,48 %.

No. 3, 4, 5 u. 6 je 100 Cc. mit Aussaat von Mycod. aceti und einen Salicylsäuregehalt von 10, 15, 20 und 25 Millligrm. waren vollständig klar, ohne jede Pilzdecke und die Säuremenge betrug 0,48 %.

Am 20. April, also nach 25tägigem Stehen, wurden die Titrirungen wiederholt.

No. 1. Mit einer Decke von Mycoderma aceti hatte 3,8 % Essigsäure.

No. 2. Mit einer Decke von Mycoderma vini hatte 0,48 % Weinsäure.

No. 3, 4, 5 u. 6 waren ohne jede Pilzdecke, hatten

Digitized by Google

ihre Klarheit behalten und zeigten keine Zunahme an Säure, welche vor wie nach 0,45 % betrug.

In dieser Versuchsreihe hatten also Salicylsäuremengen von 100—250 Grm. pro 1000 Liter Wein die Weiterentwicklung des in ziemlicher Menge ausgesäeten Essigpilzes vollständig verhindert. Unzweifelhaft ist die Qualität des Weines hierbei auch von bedeutendem Einflusse.

5. Zu dieser Versuchsreihe diente ein dünner 1874 Moselwein, der derartig zur Kahmbildung neigte, dass in angebrochener Flasche die Oberfläche des Weins sich in wenigen Tagen mit einer dicken Haut von Mycoderma vini überzog.

Die Analyse dieses Weins ergab:

Alkohol	6,62 %.
Säure	0,61 „
Mineralstoffe	0,143 „
Extract	1,76 „

Es wurden am 23. März, ohne Aussaat von Mycoderma vini, folgende Ansätze gemacht:

No. 1.	100	Cc.	ohne	Salicylsäure.							
„ 2.	100	„	mit	0,004	Grm.	Salicylsäure,	pro	1000	Liter	40	Grm.
„ 3.	100	„	„	0,008	„	„	„	„	„	80	„
„ 4.	100	„	„	0,012	„	„	„	„	„	120	„
„ 5.	100	„	„	0,016	„	„	„	„	„	160	„
„ 6.	100	„	„	0,020	„	„	„	„	„	200	„

Am 26., also schon nach 3 Tagen, zeigte das Mikroskop auf der Oberfläche von Nr. 1 (ohne Salicylsäure) lebhaft sprossende Zellen von Mycoderma vini.

Am 8. April, also nach 16 tägigem Stehen an der Luft, hatten sich Nr. 1 und 2 mit dicken, faltigen Decken von Mycoderma vini überzogen, während 3, 4, 5 und 6 bis auf den heutigen Tag (25. April), also nach vollen 4 Wochen, bei freiem Zutritt der Luft, ohne jede Spur des Kahm- und Essigpilzes geblieben sind.

Aus Allem, was ich bis jetzt über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure beobachtet und mitge-

Digitized by Google

theilt habe, geht wohl zur Genüge hervor, dass wir in diesem Körper ein Antisepticum von unvergleichlichem Werthe haben, welcher unzweifelhaft berufen ist, auch in der Weintechnik eine wichtige Rolle zu spielen. Allein die mitgetheilten Resultate lassen auch keinen Zweifel darüber, dass die Salicylsäure mehr ein Mittel ist, um Nachgährungen und Krankheiten der Weine zu verhindern, als bereits ausgesprochene Krankheiten in ihrem Weiterschreiten aufzuhalten oder gar zu heilen.

Liegt die Hauptaufgabe der Gesundheitspflege heutzutage darin, Krankheiten zu verhindern, was in vielen Fällen nach richtiger Erkennung der Ursachen leicht ist, so muss dieser Grundsatz auch vor allem in der Weintechnik festgehalten werden. Die Krankheiten dieses edlen Getränkes werden verschwinden, wenn bei richtiger Leitung der Gährung und richtiger, auf wissenschaftlichen Principien basirter, Kellerbehandlung schädliche Einflüsse von vornherein ferne gehalten werden. Geschieht dieses nicht, so werden vor wie nach, trotz der Salicylsäure, eine Menge Weine am Essigstich etc. zu Grunde gehen, ebenso wie, trotz der Fortschritte der Medicin, der Typhus noch alljährlich eine Menge Menschen dahinrafft.

Der einsichtsvolle Weinproducent und Weinhändler wird daher begreifen, dass allgemein gültige, unfehlbare Recepte in Betreff der Verwendung der Salicylsäure in der Kellerbehandlung der Weine, von Seiten der Wissenschaft unmöglich gegeben werden können, und dass sich nur ein Charlatan oder Speculant dieses Wissens und Könnens rühmen wird.

Von meiner Seite konnten daher auch die überaus zahlreichen Zuschriften die mir nach der Publication meiner ersten Abhandlung aus allen Theilen Deutschlands, aus Oesterreich, Ungarn und selbst Amerika zukamen, und die fast alle denselben Wunsch nach bestimmten Recepten, ohne nähere Angaben über die Qualität der Weine aussprachen, der Hauptsache nach nur mit folgendem beantwortet werden.

1. Die Salicylsäure eignet sich nicht zur Behandlung

Digitized by Google

eines noch in der Gährung begriffenen Weines, da zur Unterdrückung einer noch nicht beendeten Gährung verhältnissmässig grosse Mengen der Säure erforderlich sind.

2. Die Salicylsäure wird voraussichtlich da gute Dienste leisten, wo es sich darum handelt, Weine, die klar sind und auf der Höhe ihrer Entwicklung stehen, derartig haltbar für das Flaschenlager herzustellen, dass mit Sicherheit ein späteres Umschlagen auf der Flasche nicht mehr zu befürchten ist.

3. Die Salicylsäure ist wohl geeignet manche Weinkrankheiten zu verhindern, sehr viel weniger aber dazu, um Weine, die bereits in der Krankheit weiter fortgeschritten sind, wieder vollständig gesund zu machen.

4. Allgemein gültige und unfehlbare Recepte über die Quantitäten von Salicylsäure, die man für 1000 Liter Wein nothwendig hat um denselben gegen alle Gefahren ein für allemal zu schützen, lassen sich nicht wohl geben. Es verbietet sich dieses aus dem einfachen Grunde, weil die Qualität der Weine, der grössere oder geringere Gehalt an Alkohol, an Fermentstoffen, an noch vorhandenen Hefenzellen, ebenso wie etwa bereits schon vorhandene Kahm- oder Essigpilze, hierbei von ganz entschiedenem Einflusse sind.

5. Zunächst müssen von Seiten der Weinproducenten und Weinhändler stets Vorversuche im Kleinen mit der fraglichen Weinsorte angestellt werden, ehe man zur Behandlung grosser Quantitäten übergehen kann.

Zur Anstellung solcher Versuche empfiehlt es sich Weine auf der Flasche mit steigenden Mengen von Salicylsäure, etwa von 0,02 bis 0,06 Grm. zu versetzen, diese Weine sodann unter den verschiedensten Verhältnissen, stehend und liegend, warm und kalt, im Sonnenschein und im Schatten aufzubewahren und nach Ablauf längerer Zeit ihr Verhalten zu prüfen. Die Salicylsäure, welche in Wasser nur sehr schwer löslich ist, löst man zu diesem Zweck am besten in reinem, fuselfreien Weingeist, von dem sie in sehr grosser Menge mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Ich löse 2 Grm. Salicylsäure in 100 Cubikcentimeter Weingeist

Digitized by Google

und setze von dieser Lösung zu jeder Flasche Wein 1—3 Cc., entsprechend 0,02 bis 0,06 Grm., um ihre Wirkungen auf den Wein unter verschiedenen äusseren Verhältnissen kennen zu lernen. Je nach Ausfall dieser unumgänglich nothwendigen Versuche, mag man sodann zur Anwendung im Grossen übergehen.

Ich bin mir wohl bewusst, dass die richtige Ausführung derartiger Versuche und die Beurtheilung der erzielten Resultate, ein gewisses Maass von Können und die Fähigkeit richtige Beobachtungen zu machen, verlangt, wie sich beides mit Sicherheit nur aus den Forschungsmethoden der Naturwissenschaften, namentlich der Chemie und Physik, erlernen lässt. Allein obgleich der Weinproducent wie der Weinhändler vom Morgen bis zum Abend, Jahr ein Jahr aus, von chemischen Processen im Weinberge, im Kelterhause wie im Keller umgeben ist, so hat die exacte Wissenschaft doch gerade bei ihnen noch sehr wenig Eingang gefunden.

Das Studium der Chemie liegt den meisten Weinproducenten und Weinhändlern noch sehr ferne, ja ist bei vielen geradezu verpönt, denn die Chemie — so wähnen sie — ist allein an der ganzen Weinschmiererei schuld. Allein dies ist ein Vorwurf, den die Wissenschaft mit aller Entschiedenheit zurückweist, denn gerade weil die Chemie den Weinbeflissenen ein unbekanntes Gebiet ist, sie sich aber dennoch berufen fühlen und durch ihren Beruf genöthigt werden, chemische Processe selbst solche der subtilsten Art, wie die Gährung, auszuführen, werden ihre Manipulationen so häufig zur Schmiererei!

Unsere grossen Laboratorien sind bevölkert von den Jüngern der verschiedensten Industriezweige, die Landwirthschaft stellt ein viel geringeres Contingent, aber ein Weinproducent oder gar Weinhändler ist in diesen Räumen geradezu eine Seltenheit. Freilich kann man in einem chemischen Laboratorium keine Kellerbehandlung lernen, ebensowenig wie daselbst ein Seifensieder das Seifenkochen lernt, aber beide, der Weinbauer wie der Seifensieder werden im Anstellen wissenschaftlicher Versuche geübt,

Digitized by Google

bei beiden wird die Beobachtungsgabe geweckt und geschärft, beide lernen die Stoffe und Processe kennen mit denen sie später täglich umzugehen haben, beide lernen endlich chemisch denken, was ihnen in ihren Fächern ebenso nothwendig ist wie dem Pharmaceuten und Hüttenmann, dem Mediciner und Sodafabrikanten.

Wie nothwendig chemisches und physikalisches Wissen in der That auch dem Weinhändler ist, geht abgesehen von allem anderen aus der fast unglaublichen Thatsache hervor, dass sich vor einiger Zeit ein Weinhändler zur Bestimmung des Säuregehalts seiner Moste ein Beaumé'sches Araeometer gekauft hatte, und ich Mühe hatte ihn zu überzeugen, dass man mit diesem Instrumente wohl den Gehalt einer Schwefelsäure etc. bestimmen könne, die Anwendung desselben aber zur Säurebestimmung im Moste ein blanker Unsinn sei.

Zur Lehre von den katalytischen Erscheinungen;

von

Oscar Loew.

Vor Kurzem erschien in diesem Journal eine Abhandlung von G. Hüfner über obiges Thema, welche, trotzdem sie viele interessante Gesichtspunkte bringt, doch viele Fragen, die sich beim Durchlesen aufdrängen, ganz unberührt lässt. Es würde viel Zeit in Anspruch nehmen, wollte man die Besonderheiten jeder katalytischen Erscheinung im Detail den Ausführungen Hüfners anpassen, eine Arbeit bei der man sicherlich oft genug auf grosse Schwierigkeiten stossen würde.

Ein Beispiel: Wir wissen, dass ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, wenn mit gestossenem Glas oder anderen eckigen scharfen Körpern erhitzt, schon unter

Digitized by Google

345° langsam und ohne Explosion Wasser gibt. Die Frage ist hier: Wenn katalytische Erscheinungen nach G. Hüfner Folge von chemischer Verwandtschaft sind, in welchem Sinne sucht sich hier das Glas mit dem Sauerstoff oder Wasserstoff zu verbinden?

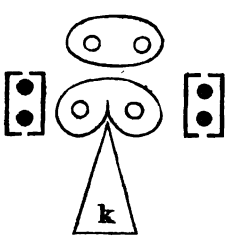
Ein anderes Beispiel: Nach Hüfner soll die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platin mehr dadurch zu Stande kommen, dass das Platin eine chemische Verwandtschaft auf den Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds ausübt, nachher aber doch nicht im Stande ist, denselben festzuhalten. Auch hier hat wieder offenbar die chemische Verwandtschaft nichts mit dem Process zu thun, ebensowenig wie im oben erwähnten Falle; denn die Annahme einer chemischen Anziehung zwischen metallischem Platin und Sauerstoff findet bis jetzt keine Rechtfertigung im Verhalten des ersteren, und Platinoxyd muss auf Umwegen erzielt werden. Man kann zwar entgegnen, dass Platin, wenn mit viel Silber legirt, von Salpetersäure etwas gelöst wird, allein hier hat man die Gegenwart einer starken Säure, neben Platin im Zustande der Vertheilung, wie sie feiner nicht gedacht werden kann. — Ja gesetzt, das Platin würde wirklich wegen einer Verwandtschaft zum Sauerstoff das Wasserstoffsuperoxydmolekül zersetzen, würde nicht daraus folgen, dass Phosphor viel energischer wirken müsste? — Eine weitere Frage, die sich hier sofort wieder aufdrängt, ist die: wenn das Platin, nach Hüfner, den Sauerstoff, den es aus Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden hat, wegen zu geringer Verwandtschaft nicht zu halten vermag — kann diese Erklärungsweise auch für die katalytische Wirkung des Fibrins auf Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden? Wissen wir nicht vielmehr vom Fibrin, dass es den Sauerstoff, wenn einmal chemisch angezogen, auch chemisch gebunden hält?

Wenn nun einerseits vor der Verirrung gewarnt werden muss, chemische Verwandtschaftskräfte mit mechanischer Anziehung zusammenzuwerfen, wie es von Hüfner geschah, so liegen doch andrerseits eine Anzahl

Digitized by Google

von Fällen vor, bei denen mechanische Gesetze ausschliesslich thätig sind; nur müssen wir in diesen Fällen die chemische Verwandtschaft aus dem Spiele lassen. Ja ich behaupte sogar ausdrücklich, dass mit den katalytischen Vorgängen die chemische Verwandtschaft gar nichts zu thun hat, und werde dieselben im Folgenden auf rein mechanische Vorgänge zurückzuführen suchen.[1])

Betrachten wir vor Allem den Fall, dass Sauerstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von eckigen spitzigen Körpern sich bei nicht sehr hoher Temperatur zu Wasser ohne Explosion verbindet. Die Erklärung ist einfach: Die durch das Erwärmen heftig bewegten Moleküle stossen hier gegen die scharfen Kanten und werden auf Momente in ihre Atome getrennt deren sich nun die ungleichartigen andern schnell bemächtigen bevor sich der Zusammenhang wieder herstellen kann, wie sich diess am besten durch folgende Figur veranschaulichen lässt:



K stellt den spitzigen Glassplitter vor, an welchen eben ein Sauerstoff-Molekül anstösst und im Begriff ist, in seine Atome zu zerfahren, deren sich nun rasch die daneben befindlichen Wassertoffmoleküle bemächtigen. Der katalytische Körper K übt offenbar nicht die geringste chemische Verwandtschaft aus. Dass eine heftige mechanische Bewegung eine chemische Zersetzung herbeizuführen vermag, erhellt aus dem Verhalten des Knallsilbers, Nitroglycerins etc. gegen einen Schlag. — —

Wir wissen aus dem Gesetze der Gravitation, dass je zwei Körper einander anziehen mit einer Kraft, die den

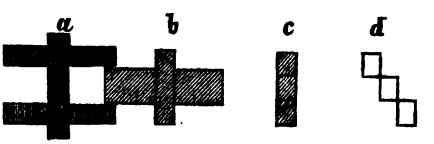
---

[1]) Die Thatsache, dass Knallgas sich bei niedrigerer Temperatur entzündet, wenn mit Sauerstoffüberschuss, als wenn mit Kohlensäure gemischt, beruht offenbar nicht auf einem echt katalytischen Vorgang, und wird auch von Bunsen nicht entschieden als solcher erklärt. Kohlensäure muss hier natürlich verzögernd wirken, da sie die chemisch wirkenden Gase verdünnt.

Digitized by Google

beiden Massen direct und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Diess gilt wie für die entferntesten Himmelskörper, so für die kleinsten Moleküle. Diese Kraft kann aber zwischen zwei Molekülen nur dann sich entschieden bemerkbar machen, wenn diese solche sind, dass chemische Verwandschaft — die nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft doch als von Gravitation weit verschieden betrachtet werden muss — a priori ausgeschlossen bleibt. Die Physik lehrt uns, dass zwischen zwei Körpern die Gravitation sich dann am entschiedensten zeigt, wenn dieselben sich die meisten Berührungspunkte bieten; in diesem Falle nennt man die Erscheinung Adhäsion. Zwischen zwei Glaskugeln können wir die Aeusserung der Gravitation kaum bemerklich machen, wohl aber zwischen zwei geschliffenen Glasplatten, die mit erstaunlicher Kraft aneinander haften bleiben. Das ganz verschiedene Resultat in diesen zwei Fällen ist aber ganz unabhängig von der chemischen Natur der Substanz.

Dieser einfache Grundsatz der Adhäsion muss ebenso für die einzelnen Moleküle gelten wie für den ganzen Körper; da aber die Moleküle verschiedener Körper eine verschiedene Gestalt haben, welche Verschiedenheit sich bis ins Unendliche steigern kann, so werden die Adhäsionserscheinungen zwischen manchen Verbindungen ganz intensiv, zwischen andern aber fast gleich Null sein. Denken wir uns nun Moleküle von vier verschiedenen Körpern wie folgt gestaltet:



Hier wird die Adhäsion zwischen a und b am stärksten, zwischen a und c weniger stark, zwischen a und d aber noch geringer sein. Haben wir eine Fläche, deren

Digitized by Google

Moleküle die Form von a haben und bringen diese Fläche in eine Lösung, in der drei Körper sich befinden, deren Moleküle die Gestalt von b, c, d haben, so wird sich vor Allem der Körper b an die Fläche heften, wenn er in die Nähe derselben kommt, während die schwächere Adhäsion von c und d an der Fläche, leicht wieder durch die anderweitige Adhäsion zum Lösungsmittel[1]) aufgehoben werden kann.

Die Erscheinung, dass sich Kali aus gewissen Niederschlägen etc. schwer auswaschen lässt und auch im Boden und der Ackererde so leicht festgehalten wird, während Natron dieses Verhalten in bedeutend schwächerem Masse zeigt, gehört hierher; ferner die Thatsache dass thierische Haut Anilinfarbstoffe aus den Lösungen nimmt und sich dauerhaft färbt, während doch Pflanzenfaser sich sehr verschieden verhält und erst einer „Beize" bedarf; ferner die Fähigkeit von Holzkohle, frisch gefälltem Schwefelblei etc., gewisse Farbstoffe und andere Stoffe aus Lösungen an sich zu ziehen.

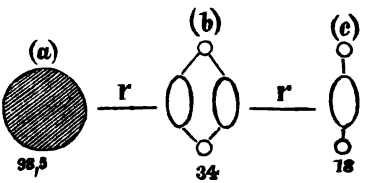
Es können nun Fälle eintreten, in denen ein Molekül (M) so beschaffen ist, dass die eine Seite viele Anziehungspunkte zu dem Moleküle des Körpers K, die andre Seite aber zu dem des Körpers K′ bietet und die Adhäsion nach beiden Seiten so stark ist, dass die Cohäsion des Moleküls (M) aufgehoben wird, das heisst Zersetzung desselben stattfindet. Man kennt chemische Zersetzungen durch Licht, durch Elektricität, durch Wärme — warum sollten keine durch Gravitation herbeigeführt werden können? Hierher gehört das Factum, dass Baumwolle, in eine Lösung von essigsaurer Thonerde gebracht, die Thonerde an sich zieht und Essigsäure in Lösung bleibt. Die ohnehin schwache Cohäsion des Moleküls der essigsausen Thonerde wird durch die Adhäsion zwischen Thonerde und Cellulose, andrerseits zwischen Essigsäure und Wasser, aufgehoben. Hieher gehört aber auch die Zersetzung des Wasserstoff-

[1]) Die Löslichkeit von festen oder gasförmigen Körpern in Flüssigkeiten beruht jedenfalls auf Molekularadhäsion, nicht aber auf chemischer Anziehung.

Digitized by Google

superoxyds durch Platinmohr. Denken wir uns vorerst die Lage der Moleküle des Platins (a), des Wasserstoffsuperoxyds (b) und des Wassers (c), worin das Superoxyd gelöst ist, wie folgt:

und nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die Entfernung zwischen a und b gleich der Entfernung zwischen b und c sei, sowie diese Entfernung gleich dem Durchmesser von (b), so wird



(b) von (a) angezogen mit der Kraft $\frac{98{,}5 \cdot 34}{r^2}$

ferner (b) von (c) „ „ „ „ $\frac{34 \cdot 18}{r^2}$,

verringert um die Kraft, mit der (c) von (a) angezogen wird, nämlich $\frac{98{,}5 \cdot 18}{(3r)^2}$. Nimmt man $r=1$, so hat man für die Kraft mit der (b) nach (a) gezogen wird = 3349, während nach (c) mit der von $612 - 197 = 415$. Es soll nun hier nicht behauptet werden, dass diese mechanischen Kräfte allein schon hinreichend seien, die Cohäsion des Moleküls des Wasserstoffsuperoxyds aufzuheben. Kommt aber in Folge passender Flächenconstruction eine intensive Molekularadhäsion zwischen Platin und Wasserstoffsuperoxyd zu Stande, so kann das Streben des Wassers oder des Flüssigkeitsrestes, das Molekül vom Platin loszureissen, leicht zur Aufhebung der Cohäsion führen, (b) zerfällt in Sauerstoff und Wasser. Doch lässt sich diese Zersetzung auch dadurch erklären, dass man annimmt, das Platinmolekül habe eine Anzahl scharfer Kanten oder Spitzen, an welchen die geringe Cohäsion des Superoxyds bei einem Stosse oder Bewegung gegen dieselben gar in Trümmer geht, wir hätten hier dann einen Fall, der der oben erwähnten katalytischen Wirkung der Glassplitter einigermassen ähnelt. Ja mit dieser Annahme liessen sich manche andre Eigenschaften des Platins in Uebereinstimmung bringen.

Digitized by Google

Aus den angeführten Betrachtungen ergiebt sich auch die Möglichkeit, dass zwei isomere Körper in Folge verschiedener Molekulargestalt, sehr abweichende Adhäsionserscheinungen zeigen können. Sollte nicht die so ungemein interessante Beobachtung Kolbe's über die fermentwidrige Eigenschaft der Salicylsäure in das Bereich der Adhäsionserscheinungen gehören? Thatsache ist, dass eine gesättigte, wässrige Salicylsäurelösung (200 Cc.) wenn mit frisch coagulirtem Albumin (etwa 4 Grm. trocknem entsprechend) geschüttelt, $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Säure an das Albumin abgiebt, was auch sofort an der viel schwächeren Färbung mit Eisenchlorid erkannt werden kann. Analoges Verhalten jedoch zeigen auch andre Substanzen. Interessant wäre es jedenfalls, Versuche über „specifische Adhäsion" zu machen. Möglich, dass die mechanische Ueberlagerung der Albuminmoleküle durch die Salicylsäure, die Beweglichkeit der ersteren hemmt. Doch diess sind weiter nichts als Vermuthungen, und ich stimme darüber vollständig mit meinem hochverehrten Lehrer überein, wenn er sagt, dass die moderne Lagerungschemie dieses Räthsel nicht zu formuliren vermögen wird.

Was die Wirkung der ungeformten Fermente betrifft, so liessen sich aus Adhäsionserscheinungen wohl auch manche Anomalien erklären, nämlich dass Emulsin wohl Amygdalin und Coniferin, aber nicht myronsaures Kali zu spalten vermag. Die Wirkungen der geformten Fermente aber lassen sich einfach als chemosmotische Processe auffassen, wie ich diess früher dargelegt habe (Dies. Journ. 1871). —

Washington, 10. März 1875.

Zur Kenntniss des Cronstedtits von Přibram;

von

J. V. Janovsky.

Es sind bis jetzt zweierlei vollständige Analysen des Cronstedtits von Přibram bekannt, und zwar ist die erste

Digitized by Google

von Steinman im Schweizer-Meinecke Journ. f. Chem. u. Phys. **32**, 69—100, die zweite von d'Amour in den Ann. chim. phys. [3] **58**, 99 publicirt. Ausserdem veröffentlichte noch v. Kobell eine Eisenbestimmung (siehe Schweigger-Seidel Journ. f. Chem. Phys. **62**, 197).

Da mir nun eine grössere Partie (über 3 Grm.) zur Verfügung gestellt wurde, so übernahm ich es, eine Controle der bis jetzt erschienenen Bestimmungen vorzunehmen. Die Identität des von mir untersuchten und hier weiter zu beschreibenden Cronstedtits mit dem von Steinman und Zippe entdeckten und analysirten, welches letztere Exemplar sich in dem hiesigen mineralogischen Cabinete der k. k. Universität befindet, wurde durch Hrn. Dr. K. Veba, Assistenten daselbst, aus dessen Privatsammlung ich das Mineral erhielt, vollkommen sicher gestellt. Diese Vorsicht war darum nothwendig, da einerseits das Mineral ein sehr seltenes ist und andererseits eine Revision der bis jetzt veröffentlichten und nicht übereinstimmenden Analysen vorgenommen werden sollte.

Die Differenz zwischen den Steinman'schen Analysen und den von mir erhaltenen Resultaten ist wohl in der zu damaliger Zeit (1821) noch unvollkommenen analytischen Methode zu suchen, andererseits entspringt sie daraus, dass Steinman alles Eisen als Oxydul berechnete, obwohl der Cronstedtit nahezu gleiche Mengen beider Oxydationsstufen enthält.

Die Methode, die Steinman bei seiner Analyse anwendete, will ich hier kurz beschreiben.[1]) — Die Details dieser Analyse siehe Orig.-Abh.

Den Wassergehalt der Cronstedtits bestimmte er indirect, und zwar da ihm die qualitative Untersuchung einen Gehalt von Eisenoxydul ergab, durch Ausglühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Er erhielt auf diese Art 10,7 Procent Wasser. Behufs der Bestim-

---

[1]) Es sei mir gestattet, den Auszug der Steinman'schen Arbeit zu geben, da das Schweigger'sche Journal nur selten in vollständigen Exemplaren in Bibliotheken zu finden ist.

Digitized by Google

mung aller übrigen Bestandtheile schloss Steinman das Mineral mit Salzsalpetersäure auf, dampfte die Lösung ab und filtrirte die Kieselsäure; im Filtrate fällte er Eisenoxyd und Manganoxydul mit Ammoniak, löste den Niederschlag (in welchem er sämmtliches Eisen und Mangan voraussetzt) in Salzsäure und trennte dann das Eisenoxyd von Manganoxydul mit bernsteinsaurem Ammon, wobei er bemerkt, dass das Mangan noch eisenhaltig niedergefallen wäre, als er es mit kohlensaurem Natrium aus dem Filtrate vom bas. bernsteinsauren Eisen ausfällte. — Die vom Eisen und Mangan ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit dampfte er ein, verjagte die Ammonsalze, behandelte den Rückstand mit Salpetersäure und fällte die Magnesia als kohlensaure Magnesia mit kohlens. Natrium. Er erhielt auf diese Art in 100 Theilen:

Kieselsäure	22,833		22,83
Eisenoxyd	64,168	als Oxydul berechnet	57,61
Manganoxyd[1]	4,100		4,10
Magnesiumoxyd	3,250		3,25
Wasser	10,700		10,70
	105,051		98,49

Die Resultate dieser Analyse sind bis auf Wasser und Kieselsäure ganz unrichtig, wie er auch selbst in der obigen Abhandlung bemerkt. Die zweite Analyse, die Steinman auf Grund der neueren Methoden durchführte, wich von der ersten sehr merklich ab. Er schloss das Mineral mit concentrirter Schwefelsäure auf, schied die Kieselsäure ab, und trennte Eisen und Mangan von Magnesia mit Schwefelammonium; auch hier bemerkte Steinman, dass etwas Mangan in's Filtrat eingegangen wäre. Die Magnesia wurde nach der damals üblichen Longchamp'schen[2] Methode bestimmt, welche auf der Fällung derselben mit Kaliumhydroxyd beruht. Die Trennung des Eisens von Mangan führte er nach der Pfaff'schen[3] Methode aus, die noch jetzt allgemein angewendet

[1] Zur Erläuterung sei gesagt, dass er unter Manganoxyd eigentlich das Manganoxyduloxyd versteht.

[2] Ann. chim. phys. par Gay-Lussac et Arago **12**, 255.

[3] Schweigger-Meinecke, Journ. f. Chem. u. Phys. **27**, 91.

Digitized by Google

wird und auf der Bildung von löslichem Manganchlorür-Chlorammonium basirt. Das Mangan fällte er dann im Filtrate mit kohlensaurem Natrium.

Er erhielt in 100 Theilen:

	1.	2.[2])	Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	22,452	22,452	11,293	11,293
Eisenoxyd	65,550	58,853	13,401	
Manganoxyd[1])	3,096	2,885	0,633	15,900
Magnesiumoxyd	5,078	5,078	1,966	
Wasser aus der ersten Analyse	10,700	10,700	9,516	9,516
	106,876	99,968		

Die in obiger Zusammenstellung angeführten Zahlen sind der Originalabhandlung entnommen; es sei hier bemerkt, dass die Berechnung mit Zugrundelegung der Berzelius'schen stöchiometrischen Bestimmungen[3]) von Steinman ausgeführt wurden.

Die Formel, die er für das Mineral aufstellte, ist: $3(MS_3 + 5aq) + MnS_3 + 21(Fe\frac{1}{3}S)$, und er betrachtete den Cronstedtit als $3(MS_3 + 5aq)$, welche Formel dem Meerschaum zukommt, 1 Theil Manganbisilikat und 21 Theile eines Eisensilikates, welches er in der Originalabhandlung Subsilicias ferrosus nennt.

Im Jahre 1831 bestimmte v. Kobell[4]) im Cronstedtit das Eisenoxyd und zwar nach der Fuchs'schen Methode[5]), welche auf der Fällung der Oxyde von der Formel R_2O_3 mit kohlensaurem Kalk (Baryt) beruht; er erhielt dabei 35,35 pCt. Eisenoxyd; zieht man nun diese 35,35 pCt. von dem in der 2. Steinman'schen Analyse erhaltenen Gesammteisenoxyde (65,55) ab, berechnet aus dem Rest das Eisenoxydul, so ergiebt sich die combinirte Analyse:

---

1) Manganoxyduloxyd siehe oben.

2) Analyse 2 ergiebt sich aus 1, wenn man alles Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd in Eisenoxydul und Manganoxydul umrechnet.

3) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. 27, Heft 2.

4) Ebendas. 62, 197.

5) Ebendas. 62, 184.

Digitized by Google

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	22,452	11,663	— 11,663	$\dot{S}i$
Eisenoxyd	35,350	10,838	10,838	$\ddot{R}$
Eisenoxydul	27,112	6,171		
Manganoxydul	2,885	0,633	8,770	$\dot{R}$
Magnesiumoxyd	5,078	1,966		
Wasser	10,700	9,516	9,516	$\dot{H}$
	103,577			

Aus diesen Resultaten berechnete v. Kobell die approximative Formel

$$\dot{Fe}_3\dot{Si} + \ddot{P}\dot{H}_3.$$

Aus Obigem erhellt, dass die Richtigkeit der Resultate a priori als zweifelhaft erscheinen muss, indem der von Steinman eingeschlagene Weg der Analyse unvermeidliche Fehlerquellen in sich schliesst. Der Gehalt an Kieselsäure ist offenbar zu hoch gefunden worden, da ja der Aufschluss mit Salzsäure oder Schwefelsäure nie ein vollständiger ist, indem immer etwas Eisen als Silikat zurückbleibt; der Eisenoxydgehalt ist ebenfalls so wie der Mangangehalt zu hoch; ersterer, da die Fuchs'sche Methode an und für sich mehr Eisenoxyd liefert, besonders aber dann, wenn sämmtliche Operationen nicht im Kohlensäurestrome vorgenommen wurden, letzterer, weil die Ausfällung des Mangans als kohlens. Mangan selbst bei anhaltendem Waschen ein stark natronhaltiges Oxyduloxyd liefert.

Die Magnesia fällt nach der Longchamp'schen Methode immer kalihaltig nieder, es ist somit auch dieser Gehalt ein höherer als ihn die Formel verlangt. Der Wassergehalt hingegen ist jedenfalls zu niedrig gefunden worden, da der in der Röhre befindliche Sauerstoff immerhin einen nicht unbeträchtlichen Theil des Oxyduls in Oxyd verwandelt.

Das Material, welches ich erhielt, war, wie ich schon oben erwähnte, vollkommen identisch mit dem von Steinman und Zippe untersuchten. Gut ausgebildete Krystalle sind vollkommen schwarz, stark glänzend, der Strich dunkel lauchgrün, das Mineral ist ziemlich weich, haftet stark an der Reibschale und Pistill.

Im Kölbchen liefert es vollkommen neutral reagirendes Wasser, mit kohlens. Natrium giebt es eine deutliche Manganreaction, sp. G. 3,351. Die qualitative Analyse ergab: Wasser, Kieselsäure, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia und nur spektralanalytisch nachweisbare Spuren von Kalk. Behufs der Wasserbestimmung, welche

Digitized by Google

in diesem Falle besonders wichtig erschien, brachte ich das Mineral (fein gepulvert) auf einem Porzellanschiffchen in eine Glasröhre, die mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand; während der ganzen Operation, die 2 Stunden dauerte (da ich mich durch Vorversuche überzeugte, dass dann der Rückstand constantes Gewicht erhielt) leitete ich einen langsamen Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre, welcher dann mit einem Luftstrome vertauscht wurde. — Ich bestimmte somit das Wasser direct und ausserdem zur Controle der Eisenbestimmungen den Glühverlust. Ich erhielt an Wasser 11,90—12,05 Procent. Der Rückstand wurde mit Natronkali aufgeschlossen, das Eisen von Mangan und Magnesia durch zweimalige Fällung als basisches essigsaures Salz getrennt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak ausgefällt; dies ergab 64,82—64,75 Eisenoxyd. Das vom bas. essigsauren Eisen ablaufende Filtrat versetzte ich in der Siedhitze mit Bromwasser und bestimmte somit das Mangan als Oxydoxyd, im Reste der Flüssigkeit dann die Magnesia als Pyrophosphat.

Die Oxydulbestimmung, deren Resultate in der v. Kobell'schen und d'Amour'schen Analyse die grössten Differenzen zeigt (von 27—33,52) nahm ich maassanalytisch (mit Chamäleon) vor und zwar einmal im Aufschlusse mit Schwefelsäure im Kohlensäurestrome, das zweite Mal im Salzsäureaufschlusse, den ich in einem mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Glasrohre vornahm, und endlich drittens indirect, indem ich in der salzsauren Lösung das Oxyd titrirte und das Oxydul berechnete. In diesen drei Fällen, wo ich je 0,3—0,27 Substanz anwendete, erhielt ich 29,23, 28,96, 29,01. Die vollständige Analyse uzsammengestellt folgt hier mit der von d'Amour[1]) ausgeführten.

	Janovsky.	Sauerstoff.		d'Amour.
Kieselsäure	21,30	11,360	11,36	21,39
Eisenoxyd	32,34	9,527	9,53	29,08
Eisenoxydul	29,23	6,496	8,58	33,52
Manganoxydul	1,25	0,282		1,01
Magnesiumoxyd	4,51	1,804		4,02
Wasser	11,90	10,577	10,58	9,76
	100,53			98,78

Eine zweite Analyse ergab: 21,48 Kieselsäure, 4,35

[1]) Aus den Ann. Chim. Phys. [3] 58, 99. — Excerpt Will Jahrsb. 13, 770.

Digitized by Google

Magnesia, 1,57 Mangan. Es stellt sich somit das Sauerstoffverhältniss:

$\ddot{S}i : \ddot{R} : \dot{R} : \dot{H} = 1 : 0{,}84 : 0{,}76 : 0{,}93$[1]),
$4 : 3{,}36 : 3{,}04 : 3{,}72$, was ziemlich genau mit den Werthen $4 : 3 : 3 : 4$ übereinstimmt, daraus ergiebt sich für den Cronstedtit die Formel:

$$\ddot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_3\ddot{S}i + 4aq \quad \text{oder aber} \quad \overset{VI}{R}_2 SiO_5 + \overset{IV}{R}_3 SiO_5 + 4aq.$$

Der Cronstedtit ist somit eine Verbindung zweier Drittelsilikate des hexa- und quadrivalenten Eisens, welches letztere theilweise mit Mg und Mn ersetzt ist ($Mg : Fe = 1 : 3{,}7$). Diese Formel kommt der v. Kobell'schen am nächsten, nur wäre noch die Ansicht v. Kobell's, als käme das Eisen nicht als Silikat, sondern als Hydrat darin vor, zu begründen, und es kann in diesem Falle die Frage wohl nicht leicht entschieden werden; — dass die ältere Formel 3aq statt 4aq enthält, erhellt aus oben erwähnten Fehlerquellen. Ob d'Amour thatsächlich Přibramschen Cronstedtit gehabt und wie er die Oxydulbestimmung vornahm, ist fraglich, da die Differenz zu auffallend ist, um sie als Versuchsfehler anzusehen. Er gelangt zu einer Formel, die sehr von meiner abweichen muss, da der Sauerstoffgehalt der Basen $\dot{R}$ bedeutend höher und der $\ddot{R}$ viel niedriger ausfällt. — Die Formel, die d'Amour aufstellt, ist:

$$6(FeO, MgO, MnO)SiO_3 + 2Fe_2O_3 . SiO_3 + 6HO.$$

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, meinen wärmsten Dank dem Hrn. Dr. K. Veba, Privatdoc. und Assistent an der Lehrkanzel d. Mineralogie an der hiesigen Universität, für die freundliche Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher er mir ein so seltenes und geschütztes Material zur Verfügung stellte.

Aus dem analytischen Laboratorium des k. k. deutsch. Polytechnikums zu Prag, April 1875.

---

[1]) Ich nahm die Kieselsäure, da sie sich am genauesten bestimmen lässt, als Einheit an.

Digitized by Google

Ueber das Verhalten der Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien;

von

Dr. **Hermann Ost.**

Seitdem Professor Kolbe die Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure dargestellt hat, und dieselbe uns jetzt in grossen Mengen zu Gebote steht, können auch die Derivate derselben eher einem gründlicheren Studium unterworfen werden, als es bis jetzt der Fall war. Ich unternahm es deshalb, die sich von der Salicylsäure ableitende Chlorsalylsäure auf's Neue zu untersuchen. Namentlich schien es von Interesse, die Frage zu entscheiden, ob dieselbe beim Schmelzen mit Kali wieder ausschliesslich in Salicylsäure übergehe, oder ob sich gleichzeitig noch eine andere der drei isomeren Oxybenzoësäuren bilde. Dass die Ersetzung des Chlors durch Hydroxyl weder mit Silberoxyd und Wasser, noch mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge gelingt, sondern nur mit schmelzendem Kalihydrat, hat Kekulé schon im Jahre 1860 gezeigt.[1]) Derselbe fand, dass im letzteren Falle Salicylsäure regenerirt wird; er bemerkt jedoch, dass die Reaction nicht glatt verlaufe, und dass die Bildung der Salicylsäure eine unvollständige sei. Gleichwohl wurde diese Umwandlung später, als die Theorie von der Lagerung der Atome in den Benzolderivaten bei den meisten Chemikern Eingang gefunden hatte, als selbstverständlich betrachtet; man hielt es für ausgemacht, dass Chlorsalylsäure nur Salicylsäure liefern könne, und dass umgekehrt eine einfach gechlorte Benzoësäure Chlorsalylsäure sei, wenn sie durch Zusammen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 159.

Digitized by Google

schmelzen mit Alkalien in Salicylsäure umgewandelt werde, weil in beiden das Chlor und das Hydroxyl sich an derselben Stelle befänden, weil beide zur Orthoreihe gehörten.

In jüngster Zeit ist das schmelzende Kali in ausgedehntem Maasse zur Ortsbestimmung bei aromatischen Verbindungen angewandt worden, wobei man von dem Grundsatz ausging, dass eine Chlor-, Brom- oder Jodverbindung durch dieses Reagens in die derselben Reihe angehörende Oxyverbindung übergeführt werde. Einzelne beobachtete Abweichungen wurden entweder der Unreinheit der angewendeten Substanz oder einer partiellen Umlagerung des Moleküls zugeschrieben, im Allgemeinen aber wenig berücksichtigt.

In wie weit nun diesen Anschauungen Gültigkeit zuzusprechen sei, sollte durch die vorliegende Arbeit ermittelt werden.

Zur Darstellung der Chlorsalylsäure in grösseren Quantitäten schien das einfachste Material das basischsalicylsaure Natron zu sein, welches direct aus der Behandlung von Phenolnatrium mit Kohlensäure hervorgeht. Es war anzunehmen, dass hier leicht zwei Chloratome eintreten würden, und man vielleicht sogleich eine ganz salicylsäurefreie Chlorsalylsäure erhalten könne.

Mehrere Versuche zeigten jedoch, dass die Chloride des Phosphors viel zu energisch einwirken; auch bei ganz allmählichem Zusatz von Chlorid tritt eine stürmische Gasentwickelung ein, und die Masse verkohlt zum grössten Theil. Auch das neutrale Natronsalz giebt mit Fünffach-Chlorphosphor nur mässige Ausbeuten an Chlorsalylsäure, ausserdem hat das Zusammenmischen der beiden festen Körper manche praktische Schwierigkeiten, so dass hiervon gleichfalls Abstand genommen und nunmehr genau nach der von Glutz angegebenen Methode[1]) verfahren wurde, welche darin besteht, dass man einen Aether der Salicylsäure längere Zeit mit Fünffach-Chlorphosphor am Rückflusskühler erhitzt und schliesslich die flüssige Masse der

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 194.

Digitized by Google

Destillation unterwirft. Diese Methode hat die wenigsten Unannehmlichkeiten, jedoch tritt auch hier ein bedeutender Verlust dadurch ein, dass gegen Ende der Destillation der Retorteninhalt sich zersetzt und unter starkem Aufschäumen verkohlt. Eine Unterbrechung der Operation vor dem Verkohlen erwies sich als nicht vortheilhaft, denn der Rückstand in der Retorte lieferte stets vorwiegend Salicylsäure, womit frühere Beobachtungen übereinstimmen.[1])

Die reinste Chlorsalylsäure gewinnt man aus dem in grösserer Menge auftretendem Trichlorid der Chlorsalylsäure $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} CCl_3$, welches beim Stehen in grossen rhombischen Krystallen anschiesst,[2]) aber auch aus dem Gemenge von Salicylsäurechlorid und Chlorsalylsäurechlorid lässt sich die Chlorsalylsäure durch Zersetzen mit Wasser, Behandeln mit überschüssigem Kalk und öfteres Umkrystallisiren vollständig rein darstellen, so dass Eisenchlorid schliesslich keine Spur violetter Färbung mehr hervorbringt. Die Krystallform giebt von der Reinheit der Säure annähernd Rechenschaft; die kurzen Kryställchen der reinen Säure gehen schon bei geringem Salicylsäuregehalt in schöne lange Nadeln über.

Es wurde nach der Glutz'schen Methode aus fünf Theilen Salicylsäure etwa ein Theil chemisch reine Chlorsalylsäure gewonnen.

Ich brachte nun ein inniges Gemenge von Chlorsalylsäure und überschüssigem gepulvertem Aetzkali in eine Silberschale und erhitzte auf einem Sandbade langsam, bis eine lebhafte Reaction eintrat. Die Masse schäumte stark auf, nnd die Reaction ging ohne weiteres Erwärmen zu Ende. Die Schmelze löste sich leicht in Wasser und enthielt Chlorkalium in grosser Menge. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein amorpher flockiger Niederschlag aus; bald zeigten sich auch Krystalle, die jedoch von denen der Salicylsäure und Chlorsalylsäure vollständig verschie-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 149.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 195.

Digitized by Google

den waren. Mit Eisen trat eine intensiv violette Färbung ein. Das Product wurde heiss filtrirt, wobei der amorphe Körper fast ganz auf dem Filter blieb, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet. Da hierbei einzelne Nadeln von Salicylsäure sublimirten, so behandelte ich die gepulverte Masse mit Chloroform, welches die Salicylsäure und etwas unzersetzte Chlorsalylsäure löste, die Hauptmenge des ätherischen Auszugs aber zurückliess.

Diese bestand, wie sich bald herausstellte, aus Oxybenzoesäure. Sie wurde mit Thierkohle vollständig entfärbt, was leicht gelingt, umkrystallisirt und analysirt:

1) 0,2930 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,6543 Grm. CO_2 und 0,1140 H_2O.
2) 0,2295 Grm. Substanz gaben 0,5120 Grm. CO_2 und 0,0910 Grm. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C_7 = 60,87	60,90	60,84
H_6 = 4,35	4,32	4,41
O_3 = 34,78	—	—
100,00		

Obgleich diese Zahlen mit der Formel sehr gut übereinstimmen, so scheint die so gewonnene Oxybenzoësäure doch durch Spuren fremder Stoffe verunreinigt zu sein, welche ihr hartnäckig anhaften. Der Schmelzpunkt lag nämlich bei 192—193° statt bei 200°, und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht erhöht werden. Die aus einer anderen Portion Chlorsalylsäure nach demselben Verfahren dargestellte Oxybenzoësäure schmolz schon bei 190°. Auch hier war Umkrystallisiren und Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vergeblich. Erst durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt und Wiederausfällen der Säure stieg die Schmelztemperatur auf 198°. Die Krystallform stimmte mit der aus Sulfobenzoesäure gewonnenen Oxybenzoësäure, von welcher eine grössere Menge vorlag, vollständig überein. Auch einige dargestellte Salze bewiesen die Identität beider. Das Baryt- und Kalksalz konnten nicht

Digitized by Google

krystallinisch erhalten werden, sie trockneten gummiartig ein; das Cadmiumsalz krystallisirte in zu Warzen vereinigten mikroskopischen Nadeln. (Vgl. Ann. Chem. Pharm. 148, 30). Dass die mit Chloroform behandelte Oxybenzoësäure keine Salicylsäure beigemengt enthielt, war leicht nachzuweisen; Eisenchlorid gab keine violette Färbung. Ebenso wurde die Abwesenheit der gleichfalls in Chloroform fast unlöslichen Paraoxybenzoësäure constatirt, da die Säure, auch die zuletzt auskrystallisirende, kein Krystallwasser enthielt. Eine gewogene Menge, lufttrocken, verlor in 48 Stunden im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure keine Spur an Gewicht, während Paraoxybenzoësäure unter diesen Umständen das eine Molekül Krystallwasser abgiebt. Barytwasser brachte in concentrirter Lösung keinen Niederschlag von basisch-paraoxybenzoësaurem Baryt hervor.

Diejenigen Producte, welche durch Chloroform ausgezogen waren, wurden nach Verdampfung desselben in heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem Kalk versetzt. Es bildete sich ein geringer Niederschlag von basisch-salicylsaurem Kalk, aus welchem die Salicylsäure abgeschieden und an ihrer Krystallform und intensiven Eisenreaction leicht erkannt wurde. Ihre Menge war bedeutend geringer als die der Oxybenzoësäure. Im Filtrat fand sich, an Kalk gebunden, etwas unzersetzte Chlorsalylsäure neben harzigen Producten und Spuren von Oxybenzoesäure, welche sich in heissem Chloroform gelöst hatten.

Es ist mir nicht gelungen, den amorphen Niederschlag, welcher schwach saure Eigenschaften besass, in einer analysirbaren Form zu erhalten, ich habe ihn deshalb vorläufig nicht näher untersucht.

Das merkwürdige Verhalten der Salicylsäure gegen schmelzendes Kali und Natron, welches ich inzwischen beobachtete, veranlassten mich, die Schmelzversuche mit der Chlorsalylsäure unter verschiedenen Bedingungen, und namentlich auch mit Natron, zu wiederholen. Es ergab sich dabei, dass unter allen Umständen die Producte we-

Digitized by Google

sentlich dieselben blieben. Die Bildung des amorphen Körpers konnte in keinem Falle vermieden werden, jedoch war die Menge desselben am geringsten und die Ausbeute an Oxysäuren die beste, wenn auf 1 Theil Chlorsalylsäure etwa 2—$2^1/_2$ Theile Kalihydrat angewandt wurden, und die Reaction möglichst gemässigt verlief. Um Letzteres zu erreichen, und um etwa entweichende Gase besser beobachten zu können, brachte ich das innige Gemenge in eine Retorte und erhitzte langsam im Oelbade. Bei ca. 150° beginnt die Vereinigung der Chlorsalylsäure mit dem Kali und während die Temperatur rasch steigt, zugleich die weitere Reaction. Man zieht zweckmässig die Retorte wiederholt aus dem Oelbade heraus, da die Einwirkung sonst zu heftig vor sich gehen würde. Wenn das Aufschäumen nachlässt, ist die Chlorsalylsäure verschwunden. Das Thermometer zeigt constant 200°.[1]) Da sich in der Vorlage nur Wasser befindet, da Gase nicht fortgehen und der nur wenig gefärbte Retorteninhalt keine Spur einer tiefer eingreifenden Zersetzung zeigt, so ist immerhin bemerkenswerth, dass die Umwandlung in die Oxysäuren eine so wenig vollständige ist, und dass so viel Nebenproducte auftreten. Stärkeres Erhitzen auf 250° ist ohne Einfluss, die Salicylsäure und Oxybenzoësäure werden von dem überschüssigen Kali nicht weiter verändert.

Um die Mengen der gebildeten Producte annähernd zu bestimmen, wurde die Schmelze von 45 Grm. Chlorsalylsäure nach dem Ansäuern mit heissem Wasser vollständig ausgezogen, und die Oxysäuren nach dem oben angegebenen Verfahren, welches sich zu ihrer Trennung recht gut eignet, isolirt. Es wurden so $10^1/_2$ Grm. Oxybenzoësäure und 5 Grm. Salicylsäure gewonnen.

Lässt man die Einwirkung von Kali stürmisch vor sich gehen, so entsteht verhältnissmässig weniger Salicylsäure; das Umgekehrte ist der Fall beim Schmelzen mit Natron (1 Theil Chlorsalylsäure auf 2 Th. Natronhydrat).

---

[1]) Kékulé giebt an, dass Kalihydrat bei 250° noch nicht auf Chlorsalylsäure einwirke. Ann. Chem. Pharm. **117**, 159.

Digitized by Google

Hier ist die Reaction viel ruhiger und es bilden sich annähernd gleiche Mengen von beiden Säuren. Zusatz eines Verdünnungsmittels, z. B. von kohlensaurem Kali oder von noch mehr Kalihydrat, oder die Anwendung des chlorsalylsauren Kalis statt der freien Säure ist auf den Verlauf des Processes ohne Einfluss.

Wesentlich anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn ein Molekül Säure mit nur zwei Molekülen Kali oder Natron erhitzt werden. Die Reaction, welche schon unter 200° vor sich geht, ist äusserst heftig; man bekommt nur sehr geringe Mengen von den Oxysäuren, dagegen treten als Hauptproduct grosse Massen eines schwarzen Harzes auf.

In keinem Falle konnte die dritte Isomere, die Paraoxybenzoësäure, nachgewiesen werden. Wiederholt prüfte ich die zuletzt auskrystallisirenden Portionen der Oxybenzoësäure auf Krystallwasser und mit Baryt, aber ohne eine Spur Paraoxybenzoësäure aufzufinden. Geringe Mengen hätten vielleicht in die Chloroformlösung übergegangen sein können; sie mussten alsdann der Salicylsäure beigemengt sein, aber diese erwies sich nach dem Ausfällen aus dem basischen Kalksalz als vollständig rein; ihr Schmelzpunkt lag bei 157°.

Die überraschende Thatsache, dass unter allen Bedingungen aus der Chlorsalylsäure Oxybenzoësäure, und zwar als Hauptprodukt entsteht, war mit der Lagerungstheorie durchaus nicht in Einklang zu bringen; sie erregte die Vermuthung, dass vielleicht zunächst nur Salicylsäure gebildet und diese durch das schmelzende Kali und Natron weiter in Oxybenzoësäure umgewandelt werde. Ich erhitzte deshalb Salicylsäure in einer Silberschale mit gepulvertem Aetzkali, bis eine Reaction eintrat, wobei Phenol in Menge entwich; beim Ansäuren fiel nicht wieder die voluminöse Salicylsäure nieder, auch nicht, wie erwartet war, Oxybenzoësäure, sondern es krystallisirte die dritte

Digitized by Google

Isomere, die Paraoxybenzoësäure, heraus. Die Krystallform dieser Säure gab anfangs zu Täuschungen Veranlassung, denn während die reine Säure aus nicht zu concentrirten Lösungen ausschliesslich in schiefen rhombischen Säulen krystallisirt, schiesst sie, besonders in Salzlösungen, oder wenn sie stark verunreinigt ist, in langen Nadeln an, ähnlich denen der Salicylsäure. Dieselben zerfallen jedoch sehr bald, wie man unter dem Mikroskop sehr schön beobachten kann, in lauter kurze schiefe Prismen. Ueberhaupt gehen die Formen der Krystalle und ihre Gruppirung bei den drei isomeren Säuren häufig in einander über, so dass man aus der Krystallform allein keinen sichern Schluss auf ihre Reinheit machen kann. Im vorliegenden Falle war jedoch die Paraoxybenzoësäure vollständig frei von Salicylsäure und auch von Oxybenzoësäure. Sie erwies sich, nachdem sie von dem anhaftenden rothen Farbstoff einigermassen befreit war, als vollkommen identisch mit der aus Phenolkalium und Kohlenäure dargestellten Säure. Als der Schmelzversuch mit mehr Kali wiederholt wurde, fiel beim Ansäuern die Salicylsäure wieder unverändert aus, und es war weder Paraoxybenzoësäure noch Oxybenzoësäure gebildet. Dasselbe war der Fall bei Anwendung von Natron statt Kali.

Um diese merkwürdigen Erscheinungen zu erklären, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, deren wichtigste Resultate Professor Kolbe bereits in diesem Journal [2] **10**, 451 ff. mitgetheilt hat. Ich darf sie hier wohl etwas ausführlicher besprechen.

Das neutrale salicylsaure Kali, welches man durch Neutralisiren von Kalilauge oder von kohlensaurem Kali durch Salicylsäure und vorsichtiges Eindampfen zur Trockne erhält, spaltet sich beim Erhitzen auf 210—220° glatt in basisch-paraoxybenzoësaures Kali, Phenol und Kohlensäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\}OH \\ C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\}OH \end{array}\right\} = \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\}OK}_{\text{bas. paraoxyb. Kali}} + C_6H_5OH + CO_2.$$

Digitized by Google

Der Versuch wurde in einer Retorte im Oelbade angestellt, es konnte daher die entweichende Kohlensäure leicht durch Kalkwasser nachgewiesen und das destillirende Phenol gewogen worden. Letzteres ist ganz rein, krystallisirt sofort, und seine Menge stimmt genau mit der berechneten überein; auch der zurückbleibende Retorteninhalt wog annähernd soviel, wie obige Formel verlangt. In dem Maasse, als Phenol überdestillirt, geht die Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure vor sich, und wenn die berechnete Menge Phenol sich in der Vorlage befindet, ist man sicher, dass alle Salicylsäure vollständig umgewandelt ist. Man erhält auf diese Weise die Paraoxybenzoësäure ziemlich stark gefärbt, da der Sauerstoff der in der Retorte eingeschlossenen Luft oxydirend auf das frei werdende Phenol einwirkt, und es ist nicht ganz leicht, sie weiss zu bekommen. Schliesst man aber bei dem Process die atmosphärische Luft aus, operirt man z. B. in einem Kohlensäurestrom, so ist die entstehende Paraoxybenzoësäure fast ebenso farblos wie die angewandte Salicylsäure. Die Kohlensäure wirkt auf das trockne basisch-paraoxybenzoësaure Kali nicht ein, dagegen zersetzt sie dasselbe in wässriger Lösung unter Bildung von neutralem Salz und kohlensaurem Kali. Nach dieser Methode werden gegenwärtig grössere Mengen Paraoxybenzoësäure im hiesigen Laboratorium dargestellt; sie ist, da man Salicylsäure in grosser Menge zur Verfügung hat, ausserordentlich einfach und entschieden der Bereitungsweise aus Phenolkalium und Kohlensäure vorzuziehen, da das Phenolkalium ziemlich mühsam darzustellen ist, und seine leichte Schmelzbarkeit in höherer Temperatur die Einwirkung der Kohlensäure erschwert.

Ganz anders ist das Verhalten des neutralen salicylsauren Natrons. Es gehen zwar dieselben Mengen Phenol und Kohlensäure fort wie beim Kalisalz, aber der Rückstand besteht aus basisch-salicylsaurem Natron, ohne eine Spur von Paraoxybenzoësäure beigemengt zu enthalten. Der Retorteninhalt wurde schliesslich längere Zeit einer Temperatur von 300° ausgesetzt, aber die ausgefällte und ge-

Digitized by Google

trocknete Säure löste sich leicht und vollständig in Chloroform auf. Die Zersetzungsgleichung ist im übrigen dieselbe wie beim Kalisalz.

Auch die andern bis jetzt untersuchten Metalloxyde verhalten sich analog dem Natron; neutraler salicylsaurer Baryt, Strontian und Kalk hinterlassen nach dem Erhitzen auf 220° die schwer lölslichen basischen salicylsauren Salze; es steht demnach das Kali in dieser Beziehung einzig da.

Wie sich die Salze anderer Basen, namentlich das Lithium- und Thalliumsalz beim Erhitzen verhalten, werde ich in nächster Zeit untersuchen.

Somit erklärt sich das eigenthümliche Verhalten des Phenolkaliums gegen Kohlensäure; während dasselbe bei niederer Temperatur vorwiegend Salicylsäure liefert, entsteht bei 220° und darüber nur Paraoxybenzoësäure.

Ein Uebelstand bei der Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure besteht darin, dass die Hälfte der angewandten Säure wieder in Kohlensäure und Phenol zersetzt wird. Um dies zu vermeiden, versuchte ich, statt des neutralen Kalisalzes das basische Salz zu erhitzen, wobei ich von der Vorstellung ausging, dasselbe müsse sich direct ohne Bildung von Phenol und Kohlensäure in basisch-paraoxybenzoësaures Kali umsetzen. Zahlreiche Versuche ergaben jedoch, dass auch hier Phenol überdestillirt, im Rückstande befanden sich grosse Mengen kohlensaures Kali. Ich verfuhr in der Weise, dass ich im einen Falle 1 Molekül Salicylsäure mit 2 Molekülen Kalihydrat, beide innig gemengt, auf 220° erhitzte, in einem andern Falle neutrales Kalisalz, in Wasser gelöst, mit einer äquivalenten Menge Kalilauge vorsichtig zur Trockne verdampfte und dann in die Retorte brachte. Bei letzterem Versuch war es absolut nicht zu erklären, woher die zur Bildung des Phenols nöthige Menge Wasserstoff kam. Um den Process genauer verfolgen zu können, stellte ich mir zunächst möglichst reines basisch-salicylsaures Kali dar. Eine beliebige Menge Salicylsäure wurde mit einem gemessenen Volum reiner kohlensäurefreier Kalilauge genau neutralisirt, dann noch das gleiche Volum davon zugesetzt

Digitized by Google

und rasch eingedampft. Das vollständige Trocknen des zurückbleibenden basischen Salzes muss bei ziemlich niedriger Temperatur geschehen, da sonst leicht Phenol entweicht. Das Produkt war, wie ich mich überzeugte, vollständig kohlensäurefrei. Eine gewogene Menge davon wurde nun einmal in einem sorgfältig getrockneten Wasserstoff-, ein andermal im Kohlensäurestrom langsam auf 220° erhitzt. Der Process verlief in beiden Fällen ganz gleich; keine Spur Wasser ging fort, dagegen destillirte reines krystallisirendes Phenol ab, und zwar ziemlich genau die aus der Zersetzung der Hälfte der angewandten Salicylsäure hervorgegangene Menge. Von 17 Grm. Substanz gingen $3^3/_4$ Grm. Phenol über und 13 Grm. blieben in der Retorte zurück. Es muss daher das basisch-salicylsaure Kali nothwendig Wasser enthalten, welches als solches nicht aus der Verbindung auszutreiben ist; der Process erklärt sich dann sehr einfach und verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left\{\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\} OK \\ C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\} OK \end{array}\right.}_{\text{basisch-salicylsaures Kali}} + H_2O = \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ COOK \end{array}\right\} OK}_{\text{bas. paraoxybenz. Kali.}} + CO\left\{\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right. + C_6H_5OH$$

Kohlensaures Kali findet sich massenweise im Retortenrückstand.

Von einer Analyse des basisch-salicylsauren Kalis wurde abgesehen, da der Körper schwer chemisch rein darzustellen ist und leicht Wasser anzieht; auch ist das eine Molekül Wasser auf die procentische Zusammensetzung des Salzes von sehr geringem Einfluss.

Das basisch-salicylsaure Natron verhält sich wesentlich anders. Man stellt sich dasselbe am besten dar aus dem neutralen Salz durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 220°. Schon diese Bildungsweise beweist seine Beständigkeit, aber es verträgt noch eine weit höhere Temperatur, bis gegen 300°, ohne sich merklich zu verändern, höchstens tritt ein schwacher Geruch nach Phenol auf.

Digitized by Google

Dasselbe ist der Fall bei dem Baryt-, Strontian- und Kalksalz; und da sich diesen auch das basisch-paraoxybenzoësaure Kali anreiht, so ist ohne Zweifel die Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure durch Kali eben dieser Unbeständigkeit des basich-salicylsauren Kalis zuzuschreiben. Durch Erhitzen des neutralen Kalisalzes kann sich kein basisch-salicylsaures Salz bilden, weil es sich bei derselben Temperatur wieder zersetzen würde und weil auch die zu seinem Bestehen nöthige Menge Wasser fehlt, es geht deshalb in das isomere paraoxybenzoësaure Salz über.

Ich setzte nun das Erhitzen der Salicylsäure mit mehr als zwei Molekülen Kali fort, und zwar wog ich zunächst auf ein Molekül Säure drei Moleküle Kalihydrat genau ab. Dazu wurde möglichst reines Aetzkali verwandt, welches nochmals geschmolzen und dann rasch gepulvert war. Das Erhitzen geschah im Kölbchen mit lose aufgesetztem durchbohrtem Kork; durch die Oeffnung konnte ein Thermometer von Zeit zu Zeit in die Schmelze eingetaucht werden. Nachdem ich etwa eine halbe Stunde auf 220° erhitzt hatte, nahm ich eine Probe heraus, fand jedoch darin noch alle Salicylsäure unverändert. Ich liess dann die Temperatur auf 250° steigen und unterwarf die ganze Schmelze einer gründlichen Prüfung. Es war in der That alles unverändert geblieben; weder Paraoxybenzoësäure, noch Phenol noch Kohlensäure war entstanden; durch Salzsäure wurde reine Salicylsäure wieder ausgefällt.

Ich wiederholte den Versuch, dessen Ergebniss mich sehr überraschte, in einer Retorte, und nachdem ich an einer bei 250° herausgenommenen Probe mich überzeugt hatte, dass meine Beobachtungen richtig gewesen waren, erhitzte ich stärker, soweit es im Oelbad möglich war. Die Temperatur zeigte 300°. Nach etwa 15 Minuten konnte ich in der Masse keine Salicylsäure mehr auffinden; dagegen entwichen beim Ansäuern Massen von Kohlensäure und Phenol schied sich reichlich ab. Nach Verdampfung des Phenols wurde durch Schütteln mit Aether

Digitized by Google

aus der wässrigen Lösung nichts mehr ausgezogen. Der Process war glatt nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COOK \end{matrix} \right\} OH + 3KOH = C_6H_5OK + CO \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right. + 2H_2O.$$

Wasser befand sich in der Vorlage; Gase waren nicht fortgegangen:

Ein gleiches Resultat erhielt ich beim Erhitzen von einem Molekül neutralem salicylsaurem Kali und zwei Molekülen Kali, ferner bei 1 Mol. basisch-salicylsaurem Kali und 1 Mol. Kalihydrat.

Wiederum anders verhalten sich 4 Moleküle Kali gegen Salicylsäure. Das Gemenge beider vertrug eine Temperatur von 270°, ohne dass die Salicylsäure eine Veränderung erlitt, erst durch längeres Erhitzen auf 300° und darüber wurde eine partielle Zersetzung in Kohlensäure und Phenol erzielt. Auch in diesem Falle hatte sich von den beiden Isomeren keine Spur gebildet.

Die nunmehr angewandten sechs Moleküle Kalihydrat wirkten auch bei 300° gar nicht mehr auf die Salicylsäure ein, im Gegentheil fiel die ursprünglich etwas gefärbte Säure fast ganz farblos wieder aus. Die anhaftenden geringen Unreinigkeiten waren also durch Kali zerstört, die Säure selbst dagegen nicht im mindesten angegriffen. Der Versuch wurde mehrere Male mit demselben Resultat wiederholt.

Jetzt erklärte sich auch, warum die bei dem Schmelzen von Chlorsalylsäure entstehende Salicylsäure durch das überschüssige Kali nicht weiter verändert war. Nach den ersten Schmelzversuchen der Salicylsäure mit wenig Kali, welche Paraoxybenzoësäure geliefert hatten, schien es unbegreiflich, dass im obigen Falle statt der Salicylsäure sich nicht Paraoxybenzoësäure vorgefunden hatte. Es wurde in dieser Richtung ein neuer Versuch mit der Chlorsalylsäure angestellt, und zwar wie früher, 1 Theil Säure auf 2 Theile Kali, oder in Molekülen ca. 1:6, und die Temperatur nach Beendigung der Reaction längere Zeit auf 250° gehalten. Auch hier blieb die gebildete Salicylsäure

Digitized by Google

unverändert und keine Spur Paraoxybenzoësäure war aufzufinden.

Die Umwandlung der Salicylsäure in die isomere Paraoxybenzoësäure gelingt demnach nur mit dem neutralen oder basischen salicylsaurem Kali; ein weiterer Zusatz von 1 Mol. Kalihydrat zu letzterem verhindert die Umlagerung vollständig. Es blieb nun noch die Frage zu entscheiden, wo hier die Grenze liegt, ob auch schon bei Anwendung von $2^1/_2$ Molekülen Kali auf 1 Molekül Salicylsäure keine Paraoxybenzoësäure mehr entstehe. Der Versuch wurde angestellt und gefunden, dass in diesem Falle die Bildung der letzteren noch vor sich geht; der grösste Theil der Salicylsäure wird jedoch in Phenol und Kohlensäure zerlegt.

Beim Erhitzen von Salicylsäure mit mehr als zwei Molekülen Natron sehen wir wiederum, wie nothwendig es ist, Kali und Natron in ihrer chemischen Wirkungsweise auseinanderzuhalten. Sechs Moleküle des geschmolzenen, dann rasch gepulverten Natronhydrats lassen die Salicylsäure bei 300° durchaus nicht unverändert, nach etwa viertelstündigem Erhitzen fand sich nur noch wenig unzersetzte Säure in der Schmelze, die Hauptmenge derselben war in Phenolnatrium und kohlensaures Natron verwandelt. Ebenso verhalten sich sieben Moleküle oder 1 Molekül salicylsaures Natron und sechs Moleküle Natronhydrat. Erst acht Moleküle des letzteren vermögen ungefähr dieselbe Wirkung hervorzubringen wie sechs Moleküle Kali; in diesem Falle trat nur ein schwacher Phenolgeruch auf, die meiste Salicylsäure war unverändert. Eine vollständige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure gelingt ferner nicht wie beim Kali mit drei, sondern erst mit vier Molekülen Natron bei 300°; drei Moleküle bewirkten wiederum nur eine unvollkommene Spaltung. Es war gleichgiltig, ob das trockne neutrale Natronsalz mit zwei, oder die freie Säure mit drei Molekülen erhitzt wurde. Eine Umsetzung der Salicylsäure in eine der Isomeren fand in keinem Falle statt.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass vielleicht die

Digitized by Google

Paraoxybenzoësäure unter dem Einfluss von Natron sich in Salicylsäure überführen lasse, wie diese durch Kali in Paraoxybenzoësäure übergeht. Ich unterwarf deshalb das Verhalten der Paraoxybenzoësäure gegen die schmelzenden Alkalien gleichfalls einer eingehenden Prüfung. Ich bemerke gleich im voraus, dass es mir gicht gelungen ist, aus derselben eine der isomeren Säuren darzustellen, dass sie sich aber im übrigen der Salicylsäure ganz analog verhält.

Neutrales paraoxybenzoësaures Kali und Natron zerfallen beim Erhitzen auf 220° der Hauptsache nach in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure, jedoch verläuft der Process nicht so glatt wie bei der Salicylsäure. Es geht nicht ganz die berechnete Menge Phenol in die Vorlage über, und im Rückstand finden sich, auch wenn man bei Abschluss der Luft operirt, geringe Mengen kohliger Nebenproducte. Diese werden durch stärkeres Erhitzen vermehrt, auch entweicht beim Ansäuern Kohlensäure; im übrigen bleibt die Paraoxybenzoësäure unverändert. Die basischen Salze, durch Eindampfen von einem Molekül Säure mit zwei Molekülen Alkali dargestellt, geben bei 220° Spuren von Phenol und andrer öliger Producte ab, in höherer Temperatur mehr, sind aber bei 300° noch weit entfernt, vollständig zersetzt zu sein. Das neutrale und basische Barytsalz stellen sich den Alkalisalzen an die Seite, nur gehen beim neutralen Salz erst bei 240°—250° Phenol und Kohlensäure fort. In allen Fällen wurde die Paraoxybenzoësäure ziemlich stark gefärbt wieder ausgefällt, wobei sie zum grössten Theil, wie schon oben erwähnt, in Nadeln auskrystallisirte.

Sechs Moleküle Kali zersetzen die Paraoxybenzoësäure auch bei längerem Erhitzen auf 300° durchaus nicht, im Gegentheil erhält man durch den Schmelzprocess reinere Säure als man angewandt hat. Hier verhalten sich sechs Moleküle Natron wie sechs Moleküle Kali. Drei Moleküle Kali bewirken bei derselben Temperatur fast vollständige Spaltung in Kohlensäure und Phenol, während mehr als zwei Moleküle Natron die Paraoxybenzoësäure bei Tem-

Digitized by Google

peraturen, welche 300° nicht übersteigen, überhaupt nicht zu zersetzen vermögen. Vier Moleküle liessen dieselbe ganz unverändert, nur bei drei Molekülen trat ein unbedeutender Geruch nach Phenol auf und die Säure hatte sich gelb gefärbt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen mit Basen nicht unter allen Umständen leicht in Kohlensäure und Phenol zerfallen; diese Spaltung gelingt nur durch eine bestimmte Menge Alkali, ein Ueberschuss verhindert sie vollständig.

Was sonst aus vorstehender Arbeit zu folgern ist, darauf hat Professor Kolbe schon in dem „Rückblick auf das Jahr 1874" (dies Journ. [2] **10**, 419 ff.) hingewiesen. Man kann aus einem Schmelzversuche unmöglich das Verhalten einer organischen Substanz gegen Alkalien überhaupt bestimmen. Zunächst sind Kali und Natron einander nicht gleich zu stellen, wenn sie auch in vielen Fällen dieselben Resultate geben; sodann sind wesentlich die angewandten Mengen und endlich die Temperatur, bei welcher das Schmelzen vorgenommen wird, zu berücksichtigen. Erst wenn zahlreiche unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche vorliegen, lassen sich weitere Schlüsse daraus ziehen. Vielleicht wird es bei Befolgung des angedeuteten Verfahrens gelingen, mancherlei Widersprüche zu lösen, zu welchen verschiedene Chemiker bei Schmelzversuchen, die ohne Zweifel unter abweichenden Verhältnissen angestellt wurden, gelangt sind.

Was insbesondere die Umwandlung der Chlorsalylsäure in Oxybenzoësäure betrifft, so geht daraus zur Evidenz hervor, dass die Ortsbestimmung mittelst schmelzender Alkalien in der aromatischen Reise auf sehr schwachen Füssen steht[1]), es müsste denn bewiesen werden, dass die

---

[1]) Eben, wo diese Abhandlung bereits abgesetzt ist, lese ich in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft, dass Fittig und Mayer zu demselben Resultat gekommen sind. Sie weisen nach, dass die drei verschiedenen Bromphenole durch Eindampfen mit Kali unter

Digitized by Google

Chlorsalylsäure ein Gemenge zweier verschiedener Säuren sei. Dagegen spricht aber der von vielen Chemikern gefundene und auch von mir beobachtete constante Schmelzpunkt (137°); ausserdem wäre dann wieder die Bildung zweier Chlorverbindungen aus einer Oxysäure, der Salicylsäure, ein ungelöstes Räthsel. Ebensowenig ist die von vielen Chemikern getheilte Annahme Barths[1]) zulässig, dass durch schmelzendes Kali aus einer Chlor- oder Bromverbindung die derselben Reihe angehörende Oxyverbindung wenigstens der Hauptsache nach entsteht, denn in keinem Falle trat Salicylsäure als Hauptproduct auf, fast immer erhielt ich Oxybenzoësäure in überwiegender Menge. Dass einmal gebildete Salicylsäure sich unter den vorliegenden Verhältnissen nicht in Oxybenzoësäure verwandeln kann, glaube ich durch meine Versuche bewiesen zu haben. Interessant ist, wie hier das Kali eine andere Umlagerung des Salicylsäuremoleküls zu bewirken vermag, indem daraus die Paraoxybenzoësäure entsteht. Diese Umsetzung geht nach einem einfachen Process glatt und vollständig vor sich. Vielleicht wird sich später einmal auch umgekehrt aus der Paraoxybenzoësäure Salicylsäure hervorbringen lassen, was mir trotz zahlreicher Versuche bis jetzt nicht gelungen ist.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium den 20. März 1875.

---

den von ihnen angewandten Verhältnissen als Hauptprodukt das nämliche Oxyphenol, das Resorcin, liefern.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 149.

Digitized by Google

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XVIII. Ueber Mangan, Zink, Cadmium und Eisen.

1. Ebenso wie in den beiden vorhergehenden Abhandlungen werde ich mich hier wesentlich auf die Bestimmung einiger Fundamentalwerthe der genannten vier Metalle beschränken. Um die Bildungswärme der verschiedenen Verbindungen eines Metalls berechnen zu können, ist es nämlich nothwendig, die Wärmetönung, welche die Bildung einer dieser Verbindungen aus den Elementen begleitet, zu kennen. Ist ein solcher Fundamentalwerth bekannt, dann kann man leicht aus den die einfachen oder mehrfachen Zersetzungen begleitenden Wärmetönungen die Bildungswärme der verschiedenen Verbindungen berechnen. Als Fundamentalwerthe habe ich die Bildungswärme der Chlorverbindungen dieser Metalle gewählt, weil sie sich am schärfsten bestimmen lässt.

Die vier Metalle sind alle löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der Verbindung RCl_2 in wässriger Lösung. Wird zur Wärmetönung, welche dieser Reaction entspricht, die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure hinzuaddirt, dann resultirt die Bildungswärme des Chlormetalls in wässriger Lösung oder (R, Cl^2, Aq). Wird dann ferner die Wärmetönung bei der Lösung des wasserfreien Chlorids in Wasser von jener Grösse abgezogen, dann erhält man die Wärmetönung der Bildung des wasserfreien Chlorids aus seinen Elementen. Diese Methode wurde nun für alle vier Metalle benutzt, es ist dieselbe, welche ich im Abschnitt XVI bei der Untersuchung über die Bildungswärme des Magnesium- und des Aluminiumchlorids benutzt habe.

2. Zwei dieser Metalle, Zink und Eisen, sind schon öfters der Untersuchung unterworfen worden, besonders von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann; da

Digitized by Google

ich aber oft in den älteren thermochemischen Werthbestimmungen grössere Fehler gefunden habe, war es nothwendig, die Untersuchung auch auf diese Metalle auszudehnen. Ueber das Cadmium liegt nur eine Bestimmung von Ditte vor (Compt. rend. **72**, 762), sie ist aber ganz unrichtig ausgefallen, indem sie die Oxydationswärme des Metalls nur halb so gross giebt, wie ich sie gefunden habe, und wie sie nach chemischem Verhalten des Metalls sein muss. Ueber das Mangan waren bis jetzt keine Untersuchungen angestellt.

Schon früher habe ich die Wärmetönung beim Uebergang des Eisenchlorids in Chlorid und des Manganoxyduls in Hyperoxyd und Uebermangansäure bestimmt (Pogg. Ann. **151**, 194), welche Werthe unten Anwendung finden werden.

A. Mangan.

3. Das für die Untersuchung benutzte Metall war sehr rein; es enthielt nur 0,6 Procent Silicium und eine Spur von Eisen. Es war äusserst spröde und hatte eine reine metallische Oberfläche. Das Metall wurde im Diamantmörser zu einem groben Pulver zerschlagen und in diesem Zustande in Chlorwasserstoffsäure gelöst. In jedem Versuche wurden etwa 3 Grm. Metall gelöst. Die Chlorwasserstoffsäure hatte die Concentration $HCl + 50H_2O$. In jedem Versuche wurden 1248,7 Grm. oder $^4/_3$ Molekül Säure verwendet; da die specifische Wärme dieser Lösung nach meinen publicirten Versuchen (Pogg. Ann. **142**, 367) 0,932 beträgt, ist der calorimetrische Werth dieses Gewichts der Säure $1248{,}7 \times 0{,}932 = 1164$ Grm. Wasser. Die Säure befand sich in einem Platinakolben von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt; der calorimetrische Werth desselben mit Utensilien betrug 16 Grm., und der ganze Wasserwerth ist demnach 1180 Grm. Die speciellen Beobachtungen sind unten zusammengestellt; es bezeichnet wie vorher

T die Temperatur der Luft,

t_a und t_b diejenige der Säure vor und nach der Reaction,

Digitized by Google

a das Gewicht des gelösten Metalls,
R die Wärmetönung für 1 Mol. der gebildeten Verbindung berechnet.

$(Mn, H^2Cl^2.\dot{H}_2{}^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
703	19°,0	17°,905	20°,190	2,990 Grm.	49600°
704	19,5	17,675	19,865	2,860 „	49690
705	19,4	17,710	20,095	3,135 „	49370

Die Berechnung von R geschieht wie gewöhnlich nach der Formel

$$R = (t_b - t_a)\,P\,.\,\frac{A}{a},$$

indem A ein Atom Mangan oder 55 Grm., P den calorimetrischen Werth des ganzen Apparates oder hier 1180 Grm. bezeichnet. Der mittlere Werth ist 49560°, zu welchen noch 220° addirt werden müssen, als diejenige Wärmemenge, welche in dem mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampf enthalten ist (vgl. XVI); der richtige Werth ist demnach 49780°. Wird zu diesem Werth die Wärmetönung der Bildung von zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure in der benutzten Concentration oder

$$2(H, Cl, 50H^2.O) = 78220°$$

hinzuaddirt, dann erhalten wir als Bildungswärme des Manganchlorürs in wässriger Lösung

$$(Mn, Cl^2, Aq) = 128000°.$$

4. Um die Bildungswärme des wasserfreien Chlorürs berechnen zu können, muss die Lösungswärme desselben bestimmt werden. Das unten mit a bezeichnete Gewicht wasserfreies $MnCl_2$ wurde in 800 Grm. Wasser gelöst; das Platingefäss des Calorimeters entsprach 8 Grm. Wasser, und es wird demnach in der Formel für die Berechnung der entwickelten Wärmemenge $P = 808$ Grm. und $A = MnCl_2 = 126$ Grm. Das für die Lösung benutzte Wasser enthielt keinen freien Sauerstoff, und das Mangan-

Digitized by Google

chlorür, welches durch Zersetzung von Mangancarbonat mit Salmiak grossblättrig und krystallinisch dargestellt war, löste sich klar im Wasser. Es wurde Folgendes beobachtet:

$(Mn Cl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	a	R
706	18°,2	16°,500	19°,480	19,07 Grm.	15910°
707	18,2	16,765	18,700	12,23 „	16110

Es zeigt demnach Manganchlorür, wenn es in Wasser gelöst wird, eine bedeutende Wärmeentwickelung, die für ein Molekül die folgende ist:

$$(Mn Cl^2, Aq) = 16010°.$$

Da nun

$$(Mn, Cl^2) + (Mn Cl^2, Ag) = (Mn, Cl^2, Aq),$$

so resultirt aus den gefundenen Werthen

$$(Mn, Cl^2) = 111990°$$

als Bildungswärme des wasserfreien Manganchlorürs.

5. Aus dem oben gefundenen Werthe lässt sich nun die Bildungswärme verschiedener Manganverbindungen berechnen; ich werde beispielsweise diejenige des Manganoxydulhydrats, des Hyperoxydhydrats und des übermangansauren Kalis besprechen. Es ist bekanntlich

$$(Mn, O, H^2O) + (H^2, Cl^2, Aq) + (\overline{\overline{Mn}}, 2HClAq) = (Mn, Cl^2, Aq) + (H^2, O)$$
$$x + 78640° + 22950° = 128000° + 68360°,$$

indem $\overline{\overline{Mn}}$ ein Molekül Manganoxydulhydrat oder MnO^2H^2 bezeichnet. Alle Werthe sind nach meinen publicirten Untersuchungen bekannt, und es wird demnach

$$(Mn, O, H^2O) = 94770°,$$

d. h. die Bildungswärme des Hydrats des Manganoxyduls, so wie dieses Hydrat zusammengesetzt ist, wenn es aus seinen Salzen mittelst Baryt oder eines Alkalis in kalten verdünnten Lösungen niedergeschlagen wird. In der Formel ist 1 Mol. H^2O angegeben, um das Hydrat

Digitized by Google

anzudeuten; die Wärmetönung ist aber dadurch nicht beeinflusst.

Als Wärmetönung für die Oxydation des Manganoxydulhydrats zu Hyperoxydhydrat habe ich (Pogg. Ann. 151, 207) den Werth

$$(\overline{\overline{Mn}}, O) = 21510^c$$

gefunden, und wird diese Grösse zu den oben besprochenen 94770° addirt, dann resultirt die Bildungswärme des Manganhyperoxydhydrats, als

$$(Mn, O^2, H^2O) = 116280^c,$$

wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet wird.

Wenn Manganoxydulhydrat in alkalischer Lösung mittelst Sauerstoff zu übermangansaurem Kali oxydirt wird, dann ist nach meinen Untersuchungen, l. c. S. 207, die Wärmetönung

$$(2\overline{\overline{Mn}}, O^5, 2\overline{K}Aq) = 14760^c;$$

die Neutralisationswärme der Uebermangansäure ist nicht bekannt; wäre sie gleich derjenigen der meisten Säuren, etwa 27500°, dann würde die Bildung der Uebermangansäure in wässriger Lösung aus Oxydulhydrat und Sauerstoff von einer Wärmeabsorption von etwa 12740° begleitet sein und es erklärt sich dadurch die Unbeständigkeit der Säure.

Addiren wir zum Werthe 14760° das Doppelte der Bildungswärme des Manganoxydulhydrats oder 2.94770°, dann resultirt

$$(Mn^2, O^7, 2\overline{K}Aq) = 204300^c.$$

Da ferner die Lösungswärme des Kaliumpermanganats nach meinen unten mitgetheilten Versuchen

$$(Mn^2O^8K^2, Aq) = -20790^c$$

beträgt, haben wir für die Wärmetönung der Bildung des Kaliumpermanganats aus seinen Elementen den Werth

$$(Mn^2, O^8, K^2) = 389650^c,$$

indem

Digitized by Google

$(K^2, O, Aq) + (Mn^2, O^7, K^2O\,Aq) = (Mn^2, O^8, K^2) + (Mn^2O^8K^2, Aq)$;

der erste Werth der Gleichung ist nach meinen Untersuchungen, Abschnitt XVII, gleich 164560°.

Aus der Neutralisationswärme des Manganoxyduls lässt sich die Bildungswärme seiner Salze berechnen. Es ist z. B. die Neutralisationswärme des Sulphats

$$(\overline{Mn}, SO^3Aq) = 26480^c;$$

wird diese Grösse zur Bildungswärme des Oxyduls, 94770°, addirt, so resultirt diejenige des Sulphats in wässriger Lösung:

$$(Mn, O, SO^3Aq) = 121250^c.$$

Nach meinen Bestimmungen ist die Lösungswärme des krystallisirten Sulphats mit 4 und 5 Mol. H_2O folgende:

$$(MnSO^4.4\dot{H}_2, Aq) = +\ 1770^c$$
$$(MnSO^4.5\dot{H}_2, Aq) = +\ 40$$

Es löst sich demnach selbst das Salz mit 5 Mol. Wasser unter schwacher Wärmeentwickelung. In der unten Seite 412 angegebenen Art berechnet sich daraus diejenige Wärmetönung, welche der Bildung des krystallisirten Sulphats aus Metall, O^2, SO^2 und 4 oder 5 H^2O, entspricht, nämlich:

$$(Mn, O^2, SO^2, 5\,H^2O) = 192540^c$$
$$(Mn, O^2, SO^2, 4\,H^2O) = 190810$$

Ein Theil der Wärme rührt vom Uebergang des Wassers vom flüssigen zum festen Zustande, und da die Wassermenge in den beiden Reactionen verschieden ist, muss allein aus diesem Grunde eine Differenz zwischen den Zahlen eintreten. Wollte man aber das Wasser als Eis in die Reaction eintreten lassen, dann würde, da die Schmelzwärme eines Moleküls Eis 1440° beträgt, im ersten Falle 4 . 1440° und im zweiten 5 . 1440° geringere Wärmeentwickelung eintreten, und es würde für's Salz mit

$$5H_2O \quad 185340^c$$
$$4H_2O \quad 185050^c$$

resultiren. Da die Zahlen fast gleich gross sind, zeigt

Digitized by Google

dieses, dass das 5. Mol. Wasser nur äusserst schwach, durch 290°, an's Salz gebunden ist, so dass die Hydratation des Salzes mit den 4 Molekülen Wasser fast vollendet ist. Es erklärt sich dadurch, dass das Salz mit $4H_2O$ am leichtesten krystallisirt erhalten wird, während die Salze mit 5 und 7 Mol. Wasser nur bei niederer Temperatur sich bilden.

7. Für die Manganverbindungen haben wir demnach bei einer Temperatur von etwa 18° und für das Atomgewicht des Mangans gleich 55 folgende Wärmetönungen:

Resultirende Körper.	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Feste Körper	(Mn, Cl^2)	111990^c	Wasserfreies Chlorür.
	(Mn, O, H^2O)	94770	Oxydulhydrat.
	(Mn, O^2, H^2O)	116280	Superoxydhydrat.
	(Mn^2, O^8, K^2)	389650	Kaliumpermanganat.
	$(Mn, O^2, SO^2, 4H^2O)$	190810	Kryst. Sulphat aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser.
	$(Mn, O^2, SO^2, 5H^2O)$	192540	
Lösungen	$(MnCl^2, Aq)$	16010	Lösungsw. d. Chlorürs.
	$(MnSO^4.4H^2O, Aq)$	1770	„ d. Sulphats m. $4H_2O$.
	$(MnSO^4.5H^2O, Aq)$	40	„ „ „ „ $5H_2O$.
	$(Mn^2O^8K^2, Aq)$	−20790	„ des $Mn^2O^8K^2$.
	$(\overline{Mn}, SO^3Aq)$	26480	Neutralisationswärme d. Oxydulhydrats.
	$(\overline{Mn}, H^2Cl^2Aq)$	22950	
	(Mn, O, SO^3Aq)	121250	Sulphat in wässrig. Lösg.
	(Mn, Cl^2, Aq)	128000	Chlorür.
	$(2\overline{Mn}, O^5, 2\overline{K}Aq)$	14760	$Mn^2O^8K^2$ aus Oxydulhydrat gebildet.
	$(2\overline{Mn}O, O^3, 2\overline{K}Aq)$	−28260	$Mn^2O^8K^2$ aus Hyperoxydhydrat gebildet.

B. Zink.

8. Zink wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Concentration der Säure, die Quantität derselben und die benutzten Apparate waren ganz die nämlichen wie in den entsprechenden Versuchen No. 703—705 mit Mangan. Es

Digitized by Google

wurde demnach in jedem Versuch 1248,7 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 50H_2O$ benutzt, und die Formel zur Berechnung der Versuche ist auch dieselbe wie dort:

$$R = (t_c - t_a)\, P \frac{1180}{a};$$

indem wie oben P das Atomgewicht des Zinks (Zn = 65), ist, a das Gewicht des gelösten Metalls und 1180 Grm. der calorimetrische Werth des ganzen Apparats. Das Zink wurde in Plattenform benutzt; das Gewicht des gelösten Metalls durch Wägung desselben vor und nach dem Versuche bestimmt, vgl. Artikel Aluminium, Abschnitt XVI. Um die Reaction zu beschleunigen, war der Chlorwasserstoffsäure $^1/_{4000}$ Mol. Platinchlorid hinzugesetzt. Die Versuche sind die folgenden:

$(Zn, H^2Cl^2\dot{H}_2{}^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
708	18°,5	17°,030	20°,080	6,82 Grm.	34300°
709	18,6	17,075	20,045	6,59 „	34570
710	19,0	17,865	20,645	7,39 „	34040
711	19,0	17,240	20,650	7,54 „	34690

Der Mittelwerth dieser 4 Versuche ist 34400°. Um die Wärmetönung für die Reaction (Zn, H^2Cl^2Aq) zu berechnen, müssen dieselben Correctionen wie oben beim Mangan gemacht werden, und es wird alsdann

$$(Zn, H^2Cl^2Aq) = 34400^c - 420^c + 220^c = 34200^c.$$

Da nun

$$(Zn, H^2Cl^2Aq) = (Zn, Cl^2, Aq) - (H^2, Cl^2, Aq)$$
$$(H^2, Cl^2, Aq) = 78640^c,$$

so erhalten wir als Wärmetönung bei der Bildung einer Lösung von Zinkchlorid aus Zink, Chlor und Wasser (200 Moleküle)

$$(Zn, Cl^2, Aq) = 112840^c.$$

9. Um die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Zinkchlorids zu berechnen, musste die Lösungswärme

Digitized by Google

dieses Körpers bestimmt werden. Zur Darstellung von reinem wasserfreiem Chlorid wurde entwässertes Chlorid in einem Strom von Chlorwasserstoff geschmolzen; es löste sich völlig klar in Wasser. Das Calorimeter und die Wassermenge waren ganz dieselben wie in den Versuchen No. 706—707 mit dem Manganchlorür, und die Formel für die Berechnung ist deshalb dieselbe wie dort:

$$R = (t_b - t_a)\,P\,.\,\frac{808}{a},$$

indem P hier das Molekulargewicht $ZnCl^2 = 136$ Grm. bezeichnet. Das Chlorzink wurde im geschlossenen Platintiegel abgewogen. Es wurde gefunden:

$(ZnCl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	a	R
712	18°,2	16°,680	19°,520	20,015 Grm.	15590^c
713	18,2	16,425	19,005	18,090 „	15670

Die Wärmetönung beim Lösen von wasserfreiem Zinnchlorid in Wasser ist demnach

$$(ZnCl^2, Aq) = 15630^c.$$

Da nun

$$(Zn, Cl^2) + (ZnCl^2, Aq) = (Zn, Cl^2, Aq),$$

so resultirt als Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Zinkchlorids aus seinen Elementen

$$(Zn, Cl^2) = 97210^c.$$

10. Die älteren Bestimmungen der Bildungswärme des Zinkchlorids stimmen recht gut mit meinen Resultaten überein. Freilich giebt Andrews (Pogg. Ann. 75, 244) für das wasserfreie Zinkchlorid den Werth 101020°; diese Angabe beruht aber auf einem Irrthum. In den Versuchen Andrews wurde nicht wasserfreies Chlorid, sondern eine Lösung desselben dargestellt, indem er Chlor auf Zink und Wasser einwirken liess, und diese Wärmetönung wurde ganz übereinstimmend mit meinen Resultaten gefunden, nämlich

Digitized by Google

Andrews 112520°
Thomsen 112840.

Hr. Andrews hat aber die Lösungswärme des wasserfreien Zinkchlorids unrichtig bestimmt, nämlich als 11500° anstatt 15630°, wahrscheinlich weil sein Chlorid nicht wasserfrei gewesen ist, und durch Subtraction dieses falschen Werthes von obiger Zahl wird seine Bestimmung für die Bildungswärme des wasserfreien Chlorids um 4130° zu hoch.

Auch Hess und Favre und Silbermann haben mit dem Zink gearbeitet. Als Wärmetönung bei der Lösung des Metalls in Chlorwasserstoffsäure fanden

Hess 34960° Pogg. Ann. 56, 601
Favre u. Silbermann { 32750 Ann. chim. phys. [3]
33890 37, 445,

während ich 34200° gefunden habe; doch haben die genannten Forscher nicht die Concentration der Säure angegeben. Für die Lösung von Zink in Schwefelsäure nach Correction für die Concentration der Säure fanden

Hess 39722° Pogg. Ann. 56, 598,
Favre u. Silberm. 36910 Ann. chim. phys. [3] 37, 441,

während die Grösse nach meinen oben besprochenen Versuchen 37730° wird. Grosse Verschiedenheiten finden demnach nur Statt in der Lösungswärme des wasserfreien Chlorids.

11. Aus der Bildungswärme des gelösten Chlorids lässt sich nun mit Benutzung meiner publicirten Untersuchungen über die Neutralisationswärme des Oxyds die Bildungswärme desselben und seiner Salze berechnen. Es ist

$$(Zn, O, H^2O) + (\overline{Zn}, H^2Cl^2Aq) + 2(H, Cl, Aq) = (Zn, Cl^2, Aq) + (H^2, O)$$

und da die Neutralisationswärme

$$(\overline{Zn}, H^2Cl^2Aq) = 19880°,$$

so wird die Wärmetönung bei der Bildung von Zinkoxydhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser

Digitized by Google

$$(Zn, O, H^2O) = 82680^c.$$

Wird zu diesem Werthe die Wärmetönung bei der Neutralisation des Hydrats mittelst Schwefelsäure oder

$$(\overline{Zn}, SO^3Aq) = 23410^c$$

addirt, dann resultirt die Wärmetönung bei der Bildung des Sulphats in wässriger Lösung:

$$(Zn, O, SO^3Aq) = 106090^c.$$

Da nun ferner nach meinen Untersuchungen XII, A die Wärmetönung bei der Bildung von SO^3Aq aus gasförmiger schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser

$$(SO^2, O, Aq) = 71330^c;$$

da ferner die Lösungswärme des krystallisirten Zinksulphats

$$(ZnSO^4.\dot{H}_2^7, Aq) = -4240^c,$$

und da schliesslich

$$(Zn, O^2, SO^2, 7H^2O) + (ZnSO^4.\dot{H}_2^7, Aq) = (Zn, O, SO^3Aq) + (SO^2, O, Aq),$$

so erhalten wir als Wärmetönung bei der Bildung des krystallisirten Zinksulphats $ZnSO_4 + 7H_2O$ aus den Radikalen Zn, O^2, SO^2 und dem Krystallisationswasser $7H_2O$ folgenden Werth:

$$(Zn, O^2, SO^2, 7H^2O) = 181660^c,$$

wenn alle Körper in dem Zustande gedacht werden, wie sie sich bei mittlerer Temperatur (18°) befinden, d. h. Sauerstoff und schweflige Säure gasförmig und das Wasser als flüssiger Körper. Für andere Zustände der Körper muss man die nöthigen Correctionen einführen. Auf dieselbe Weise berechnen sich selbstverständlich die Werthe ähnlicher Salze.

Die Bildungswärme des wasserfreien Zinkoxyds lässt sich in folgender Art berechnen. Die Wärmetönung beim Lösen von wasserfreiem Oxyd in $H_2SO_4 + 25H_2O$ fand Marignac (Arch. ph. nat. 42, 209) gleich 21380°, was für eine Säure mit 200 Mol. Wasser 20820° giebt. Wird diese Zahl von dem von mir oben gefundenen Werthe für die Bildung des Sulphats in wässriger Lösung 106090° abge-

Digitized by Google

zogen, so resultirt 85270° als Bildungswärme des Zinkoxyds. Ferner haben Favre und Silbermann (Ann. ch. phys. [3] 37, 446) die Lösungswärme desselben Oxyds in Chlorwasserstoffsäure gleich 16770° gefunden; aus dieser Grösse und der von mir bestimmten Bildungswärme des Chlorids in wässriger Lösung, 112840°, des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure berechnet sich in bekannter Art für das Zinkoxyd der Werth 85790°. Auch ist der Werth direkt durch Verbrennung von Zink in Sauerstoff von Andrews (Pogg. Ann. 75, 244) zu 85860° und von Dulong (ibidem 45, 461) zu 84800° bestimmt worden, und man kann demnach wohl ohne merklichen Fehler den Mittelwerth von 85270, 85790, 85860 und 84800°, d. h.

$$(Zn, O) = 85430°$$

als die Bildungswärme des wasserfreien Zinkoxyds setzen, während wir oben

$$(Zn, O, H^2O) = 82680°$$

als die Bildungswärme des Hydrats gefunden haben.

Der Uebergang vom Hydrat zum Anhydrid des Zinkoxyds ist demnach von einer Wärmeentwickelung von 2750° begleitet. Es stimmt dieses gut mit dem Charakter des wasserfreien Oxyds, indem es bedeutend stärker den Einwirkungen der Säuren widersteht. Aehnliche Wärmeentwickelung beim Uebergang in den Anhydridzustand findet man bei mehreren Oxyden, beim Chromoxyd ist sie besonders auffallend. Es folgt einfach aus dieser Wärmeentwickelung, dass im Gegensatz mit dem Verhalten der Oxyde des Baryum, Strontium und Calcium, das Anhydrid des Zinkoxyds beim Auflösen in Säuren eine geringere Wärmemenge giebt als das Zinkoxydhydrat.

12. Schliesslich werde ich die Resultate bezüglich der Zinkverbindungen zusammenstellen. Sie gelten für Zn = 65 und bei etwa 18°.

Digitized by Google

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Feste Körper	(Zn, O)	85430^c	Zinkoxyd.
	(Zn, O, H^2O)	82680	Zinkoxydhydrat.
	(Zn, Cl^2)	97210	Zinkchlorid.
	(Zn, O^2, SO^2, 7 H^2O)	181660	Zinksulphat.
Lösungen	($ZnCl^2$, Aq)	15630	Lösungsw. des Chlorids.
	($ZnSO^4.H_2^7$, Aq)	— 4240	„ d. kryst. Sulphats.
	(Zn, Cl^2, Aq)	112840	Chlorid in wässr. Lösg.
	(Zn, O, SO^3Aq)	106090	Sulphat „ „ „
	(ZnO, SO^3Aq)	20660	Neutralis. d. Anhydrids.
	($\overline{\overline{Zn}}$, SO^3Aq)	23410	Neutralisation d. Hydrts.
	($\overline{\overline{Zn}}$, 2 HClAq)	19880	
	($\overline{\overline{Zn}}$, 2 $C^2H^4O^2$Aq)	18030	

Ich habe mich hier auf diejenigen Processe beschränkt, welche in folgenden Untersuchungen Anwendung finden, oder allgemeines Interesse haben.

C. Cadmium.

13. Das Cadmium habe ich ganz in derselben Weise wie die oben besprochenen Metalle untersucht. Es löst sich das Metall etwas schwieriger in Chlorwasserstoffsäure als Zink, und in dem zweiten der folgenden Versuche habe ich deshalb eine Säure von grösserer Concentration als die oben besprochene benutzt. Die Lösung des Metalls geschah in einer etwa 600 Cubikcentimeter fassenden Platina-Hohlkugel, deren calorimetrischer Werth mit Utensilien 13 Grm. Wasser gleich war. Sie enthielt 500 Grm. Säure, welche im ersten Versuche die Concentration $HCl + 50H_2O$, im zweiten $HCl + 25H_2O$ hatte. Die specifische Wärme der ersten Säure ist nach meinen Untersuchungen 0,932 (Pogg. Ann. **142**, 367), diejenige der zweiten 0,878, und die 500 Grm. Säure entsprechen demnach 466 und 439 Grm. Wasser. Der calorimetrische Werth des ganzen Apparats ist demnach im Versuch No. 714 479 Grm. und im Versuch

Digitized by Google

No. 715 452 Grm.; es ist das P in der Berechnungsformel. Da das Atomgewicht des Cadmiums 112, und da das im Versuch gelöste Gewicht Metall mit a bezeichnet ist, wird die Berechnungsformel

$$R = (t_b - t_a) . P . \frac{112}{a}.$$

Das Metall wurde in Plattenform angewendet, und das Gewicht vor und nach der Reaction bestimmt. Die Beobachtungen sind die folgenden:

(Cd, H^2Cl^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	P	a	R
714	18°,6	18°,150	19°,000	479 Grm.	2,57 Grm.	17744°
715	18,3	17,435	18,925	452 „	4,12 „	18310

Da nun die Säure $HCl + 50H_2O$ mit $150H_2O$ verdünnt 420°, während die Säure $HCl + 25H_2O$ mit $175H_2O$ verdünnt 850° entwickelt, müssen diese Grössen von jenen abgezogen werden, um die der Reaction der 200 Mol. Wasser enthaltenden Säure entsprechende Wärmetönung zu erhalten; ferner muss bei den Werthen für die mit dem Wasserstoff im Wasserdampf fortgeführten Wärmemenge, wie früher besprochen, 220° addirt werden, und es wird demnach

No. 714 17744 — 420 + 220 = 17544°
„ 715 18310 — 850 + 220 = 17680.

Als Mittelwerth haben wir

(Cd, H^2Cl^2Aq) = 17610°.

Wenn zu diesem Werthe die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure oder 78640° addirt wird, dann erhalten wir für die Bildung von Chlorcadmium in wässriger Lösung

(Cd, Cl^2, Aq) = 96250°.

14. Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorids ist gewöhnlicher Art bestimmt worden. Das Chlorid wurde durch Schmelzen desselben mit Chlorammonium darge-

Digitized by Google

stellt; es löste sich klar in Wasser. Der Versuch wurde in demselben Calorimeter und mit derselben Wassermenge, 800 Grm., angestellt, wie in den Versuchen mit Mangan- und Zinkchlorür; die Berechnungsformel ist demnach dieselbe wie dort.

$(CdCl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	a	R
716	17°,0	16°,820	17°,225	20,00 Grm.	2994°
717	17,0	16,740	17,150	20,00 „	3031

Die Lösungswärme des wasserfreien Cadmiumchlorids beträgt demnach

$$(CdCl^2, Aq) = 3010°.$$

Die Lösungswärme ist hier sehr gering, etwa nur $^1/_5$ derjenigen des Zink- und des Manganchlorids und etwa nur $^1/_{12}$ des Magnesiumchlorids.

Wird nun dieser Werth von 96250° abgezogen, so erhält man die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Cadmiumchlorids

$$(Cd, Cl^2) = 93240°;$$

sie ist nur um 4000° kleiner als diejenige des Zinkchlorids; während die Bildungswärme des gelösten Cadmiumchlorids um 16590° geringer als die entsprechende des Zinkchlorids ist.

15. Die Bildungswärme des Cadmiumoxydhydrats wird nun ganz wie der entsprechende Werth für Zink, Mangan, Magnesium u. s. w. berechnet. Da das Cadmiumoxydhydrat bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung 20290° entwickelt, d. h.

$$(\overline{Cd}, H^2Cl^2Aq) = 20290°,$$

so erhalten wir für das Cadmiumoxydhydrat

$$(Cd, O, H^2O) = 65680°.$$

Die Neutralisationswärme des Sulphats ist

Digitized by Google

$$(\overline{Cd}, SO^3Aq) = 23820^c,$$

und die Bildungswärme des Sulphats in wässriger Lösung ist demnach

$$(Cd, O, SO^3Aq) = 89500^c.$$

Für die Lösungswärme des Sulphats $CdSO_4 + {}^8/_3H_2O$ habe ich folgenden Werth gefunden:

$$(CdSO_4 . {}^8/_3H^2O, Aq) = + 2540^c,$$

und die Wärmetönung bei der Bildung desselben aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser wird dann

$$(Cd, O^2, SO^2, {}^8/_3H^2O) = 158290^c.$$

16. Die Oxydationswärme des Cadmiums ist schon früher von Ditte (Compt. rend. 72, 762) untersucht worden. Dieser Forscher gelangte zur Zahl 30460°, während ich 65680° als Bildungswärme des Oxyds gefunden habe. Die Ursache dieses enormen Unterschiedes ist theils in der von Ditte benutzten Methode, theils in dem benutzten Apparate zu suchen. Es wurde nämlich das Cadmium mittelst concentrirter Jodsäure oxydirt, und es erfordert demnach die Methode erstens genaue Kenntniss der Bildungswärme dieses Körpers, und hier ist der erste Fehler zu suchen. Die Bildungswärme der Jodsäure bestimmte Ditte (Ann. ch. phys. [4] 21, 52) aus der Reaction desselben auf amorphen Phosphor und leitete aus seinen Versuchen den Werth 27920° für das Jodsäure-Anhydrid J_2O_5 ab, während er nach meinen 44860° beträgt (dies. Journ. Abschnitt XIV), indem er sich auf die von Favre bestimmte Oxydationswärme des amorphen Phosphors stützt; diese ist aber erstens variabel, je nach der Temperatur, zu welcher der Phosphor erwärmt worden ist, zweitens ist die von Favre gemachte Messung ziemlich ungenau. Wäre dieses aber der einzige Irrthum, dann müsste die Wärmetönung nur um ${}^1/_5$ der Differenz dieser Grössen oder um 3388° von der von mir gefundenen Zahl abweichen; die Abweichung ist aber 10 Mal so gross. Die Benutzung der Jodsäure zur Oxydation erfordert aber zweitens genaue Kenntniss des stattfindenden chemischen

Digitized by Google

Processes, welcher besonders bei so kleinen Quantitäten, mit welchen Ditte gearbeitet hat, sich nicht leicht controliren lässt. Möglicherweise hat auch das benutzte Quecksilbercalorimeter seinen Antheil an der Ungenauigkeit; dass aber die von Ditte gefundene Zahl 30460 durchaus falsch ist, geht schon daraus hervor, dass das Cadmium ein wasserzersetzendes Metall ist, d. h. es löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Es bedarf nur einer Berührung des in einer verdünnten Säure liegenden Cadmiums mit einem Platinaspatel, um die Wasserstoffentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur zu beobachten. Wäre die von Ditte gefundene Zahl richtig, dann würde sich das Cadmium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Absorption von 17610° lösen, während die von mir oben beschriebenen direkten Versuche eine Entwickelung von 17610° zeigen; dass die beiden Zahlen gleich gross werden, ist natürlicherweise ganz zufällig.

Man wird sich nicht wundern, dass ich, nachdem ich oft derartige bedeutende Irrthümer in den älteren und dann und wann in den neueren thermochemischen Untersuchungen verschiedener Forscher nachgewiesen habe, nicht die Resultate anderer Forscher auf diesem Gebiete benutze, sondern den mühseligen Weg eingeschlagen habe, das ganze Material vom Grunde aufzubauen. Besonders ist nämlich darauf Acht zu geben, dass die Reactionen stets so verlaufen, wie sie gedacht sind, und dass die Fundamentalgrössen, auf welche man seine Berechnungen stützt, mit besonderer Genauigkeit bestimmt sind, worüber man nur dann die wahre Kenntniss erreicht, wenn man den Process selbst verfolgt hat.

17. Die mit Cadmium erreichten Resultate sind nun, bei etwa 18°, wenn das Atom desselben 112 ist, folgende:

Digitized by Google

Resultirende Körper.	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Feste Körper	(Cd, Cl^2)	93240°	Wasserfreies Chlorid.
	(Cd, O, H^2O)	65680	Oxydhydrat.
	(Cd, O^2, SO^2, $^8/_3 H^2O$)	158290	Krystallisirtes Sulphat.
Lösungen	($CdCl^2$, Aq)	3010	Lösungsw. des Chlorids.
	($CdSO^4 . ^8/_3 H^2O$, Aq)	2540	„ „ Sulphats.
	(Cd, Cl^2, Aq)	96250	Bildung von Chlorid und
	(Cd, O, SO^3 Aq)	89500	Sulphat in wässr. Lösung.
	($\overline{Cd}$, SO^3 Aq)	23820	Neutralisatw. f. Schwefels.
	($\overline{Cd}$, H^2Cl^2 Aq)	20290	„ f. Chlorwasserstoffs.
	($\overline{Cd}$, N^2O^5 Aq)	20320	„ f. Salpetersäure.
	($\overline{Cd}$, S^2O^5 Aq)	20360	„ f. Unterschwefels.

Die Neutralisationswärme ist meinen früheren Abhandlungen entlehnt. Die Resultate werde ich unten mit den für andere Metalle erreichten vergleichen.

D. Eisen.

18. Meine Untersuchungen über das Eisen umfassen die beiden Chloride, die entsprechenden Oxyde und ihre Salze. Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist ebenso wie bei den vorangehenden Metallen die Wärmetönung beim Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure. Das Metall wurde in Drathform und zwar als Drathnetz benutzt; denn es löst sich nur ziemlich langsam in Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 50H_2O$, wie ich sie für die anderen Metalle benutzt habe. Es wurde deshalb der Säure für jedes Molekül 0,0025 Mol. Platinchlorid zugesetzt, wodurch die Wirkung bedeutend beschleunigt wird. Die Bestimmung des Gewichts des gelösten Eisens wurde durch Wägen des Metalls vor und nach der Reaction bestimmt. Es wurde erst das Drathnetz durch Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter starker Wasserstoffentwickelung gereinigt, alsdann in ein Gefäss mit Alkohol und von diesem in ein

Digitized by Google

anderes Gefäss mit absolutem Alkohol getaucht, wodurch die Oberfläche völlig rein wurde. Das Metall wurde dann abgetrocknet und zur Verdampfung der letzten Antheile Alkohol etwas erwärmt; das auf diese Art gereinigte Metall behält in trockner Luft in längerer Zeit eine völlig reine Oberfläche. Nachdem das Metall im Calorimeter theilweise gelöst war, wurde es erst in schwachem, alsdann in absolutem Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen.

Die Lösung des Metalls geschah im geschlossenen Platinacalorimeter, welcher mit 505 Grm. Säure gefüllt war; da die specifische Wärme der Säure 0,932 ist, so entspricht dieses Gewicht einer Wassermenge von 470,7 Grm.; wenn hierzu 7,28 Grm. für das Calorimeter mit Utensilien addirt werden, so resultirt der calorimetrische Werth des Apparates P = 478 Grm. Das Atomgewicht des Eisens ist 56, und es ist alsdann in der Berechnungsformel A = 56. Die Beobachtungen sind die folgenden:

$(Fe, H^2Cl^2\dot{H}_2{}^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
718	19°,0	18°,040	20°,050	2,50 Grm.	21522°
719	19,0	18,050	19,800	2,18 „	21488

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 21505°; wird zu diesem Werth, wie oben erklärt, für die Concentration der Säure 420° abgezogen und für die mit dem Wasserdampf des Wasserstoffs fortgeführte Wärme 224° addirt, dann resultirt

$$(Fe, H^2Cl^2Aq) = 21310^c.$$

Wird nun zu diesem Werthe, wie oben erklärt, die Bildungswärme von 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure oder 78640° addirt, so erhalten wir für die Bildungswärme des Eisenchlorürs in wässriger Lösung

$$(Fe, Cl^2, Aq) = 99950^c.$$

19. Die Wärmetönung bei der Bildung des Eisenchlorids aus Eisenchlorür in wässriger Lösung habe ich

Digitized by Google

nach drei Methoden gemessen: 1) durch Reduction von unterchloriger Säure mittelst Eisenchlorür; 2) durch Reduction von übermangansaurem Kali mittelst Eisenchlorür, und 3) durch direkte Einwirkung von gasförmigem Chlor auf eine Eisenchlorürlösung. Die Versuche habe ich im Abschnitt XIII (Pogg. Ann. **151**, 194) beschrieben; die Resultate nach diesen drei Methoden waren, l. c. p. 209:

$$(2\,FeCl^2Aq, Cl^2) = \begin{cases} 1 & 55829^c \\ 2 & 55261 \\ 3 & 55480 \end{cases}$$

$$\text{Mittel} \quad 55523^c$$

Wird nun dieser Werth zu 2.99950^c hinzuaddirt, dann erhält man als Bildungswärme des Eisenchlorids in wässriger Lösung

$$(Fe^2, Cl^6, Aq) = 255420^c.$$

20. Durch besondere Versuche habe ich nun die Wärmetönung der Lösung der beiden wasserfreien Chloride in Wasser untersucht. Das Eisenchlorür wurde durch Glühen von reducirtem Eisen mit Salmiak dargestellt; es war grossblättrig krystallinisch und löste sich zur klaren Flüssigkeit in säuerstofffreiem Wasser. Das Eisenchlorid wurde aus metallischem Eisen mittelst trocknen Chlorgases dargestellt, hatte ebenfalls ein schönes krystallinisches Aussehen, es löste sich äusserst leicht in Wasser.

Die Wassermenge betrug in den Versuchen 800 Grm.; der calorimetrische Werth P des Apparats wird demnach 808 Grm. Das Molekulargewicht des Eisenchlorürs ist 127, dasjenige des Chlorids 325, welche Grösse in der Berechnungsformel

$$R = (t_b - t_a)\,P \cdot \frac{A}{a}$$

durch A ausgedrückt ist, während a das gelöste Gewicht der Substanz bezeichnet. Es wurden nun folgende Beobachtungen gemacht:

Digitized by Google

	No.	T	t_a	t_b	a	R
$(FeCl^2, Aq)$	720	18°,2	17°,565	20°,740	18,18 Grm.	17920°
	721	18,2	17,120	19,280	12,40 „	17880
(Fe^2Cl^6, Aq)	722	17,5	17,020	18,055	4,295 „	63280
	723	17,5	16,900	18,780	7,765 „	63580
	724	17,5	16,340	18,100	7,310 „	63225

Die Lösungswärme des Eisenchlorürs ist demnach

$$(FeCl^2, Aq) = 17900^c,$$

und diejenige des Eisenchlorids

$$(Fe^2Cl^6, Aq) = 63360^c.$$

Werden diese Werthe von der Bildungswärme der beiden Chloride in wässriger Lösung, d. h. von 99950 und 255420° abgezogen, dann resultirt die Bildungswärme der beiden wasserfreien Chloride

$$(Fe, Cl^2) = 82050^c$$
$$(Fe^2, Cl^6) = 192060.$$

Die Differenz zwischen dem letzten Werthe und dem doppelten des ersten Werthes giebt die Wärmetönung bei der Bildung von Fe^2Cl^6 aus $2FeCl^2$ und Cl^2 auf trocknem Wege oder

$$(2FeCl^2, Cl^2) = 27960^c,$$

während wir oben für dieselbe Reaction auf nassem Wege den Werth

$$(2FeCl^2Aq, Cl^2) = 55520^c$$

gefunden haben; es ist demnach die Wärmetönung bei der Reaction auf trocknem Wege nur halb so gross, wie diejenige bei der Reaction in wässriger Lösung.

21. Ueber die Neutralisationswärme der Oxyde des Eisens habe ich früher meine Untersuchungen publicirt (Pogg. Ann. **143**, 354 u. 498); sie ist für Chlorwasserstoffsäure

$$(\overline{Fe}, 2HClAq) = 21390^c$$
$$(2\overline{\overline{Fe}}, 6HClAq) = 33450$$

Digitized by Google

und für Schwefelsäure

$$(\overline{\overline{Fe}}, SO^3Aq) = 24920^c$$
$$(2\overline{\overline{Fe}}, 3SO^3Aq) = 33750.$$

Mit Hülfe der Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure, der Bildungswärme des Eisenchlorids und derjenigen der Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung wird in bekannter Art die Bildungswärme der Hydrate der beiden Oxyde, so wie sie aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen zusammengesetzt; es resultirt alsdann

$$(Fe, O, H^2O) = 68280^c$$
$$(Fe^2, O^3, 3H^2O) = 191130.$$

Die Oxydation des Eisenoxyduls, wodurch es in Eisenoxydhydrat übergeführt wird, entspricht demnach einer Wärmeentwickelung

$$(Fe^2, O^3, 3H^2O) - 2(Fe, O, H^2O) = (2FeO . H^2O, O)$$

oder nach den gefundenen Werthen

$$(2\overline{\overline{Fe}}, O) = 54570^c.$$

Die Bildungswärme der Sulphate in wässriger Lösung wird durch Addition der Bildungswärme der entsprechenden Oxyde und ihrer Neutralisationswärme erhalten, und es wird dann

$$(Fe, O, SO^3Aq) = 93200^c$$
$$(Fe^2, O^3, 3SO^3Aq) = 224880.$$

Wenn schwefelsaures Eisenoxydul in wässriger Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff und Schwefelsäure in das normale schwefelsaure Eisenoxyd übergeführt wird, dann ist die Wärmetönung

$$(2FeSO^4Aq, O, SO^3Aq) = 224880^c - 2 . 93200 = 38480^c.$$

22. Die Wärmephänomene des Eisens sind schon mehrmals einer Untersuchung unterworfen worden. Für die Bildungswärme des Eisenchlorürs in wässriger Lösung, die ich zu

$$(Fe, Cl^2, Aq) = 99950^c$$

bestimmt habe, geben Favre und Silbermann (Ann. ch.

Digitized by Google

phys. [3] 37, 486) den Werth 106700°. Dieser Werth ist in den genannten Versuchen das Resultat einer sehr complicirten Methode und stützt sich auf die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupfersulphat durch Eisen, von Kupfersulphat durch Zink, von verdünnter Schwefelsäure durch Zink und auf die Bildungswärme des Wassers. Von diesen 4 Reactionen hat wenigstens die Zersetzung des Kupfersulphats durch Zink ein falsches Resultat gegeben, — ich werde es unten beim Kupfer besprechen, — und dadurch wird selbstverständlich das Endresultat dieser 4 Reactionen ebenfalls ungenau. Meine Bestimmung stützt sich nur auf Kenntniss der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure. Während ich als Bildungswärme des wasserfreien Eisenchlorürs

$$(Fe, Cl^2) = 82050^c$$

gefunden habe, geben Favre und Silbermann (l. c. 486) den Werth 99300°; diese Zahl ist aber theils von dem oben besprochenen, theils von einem anderen Fehler beeinflusst; denn während ich die Lösungswärme des Eisenchlorürs als

$$(FeCl^2, Aq) = 17900^c$$

bestimmt habe, geben die genannten Forscher den Werth 7400° (l. c. p. 414), wodurch die Abweichung von meiner Bestimmung bedeutend vergrössert wird. Auch die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls ist von den genannten Forschern (l. c. p. 494) um 2—3000° zu gering gefunden.

Andrews hat (Pogg. Ann. 59, 437) die Chlorverbindungen des Eisens in anderer Art untersucht; einerseits hat er die Wärme bei der Reaction von Chlor, Wasser und Eisen im Ueberschuss, wodurch sich $FeCl^2Aq$ bildet, bestimmt und den Werth 102060° erhalten; andererseits bestimmte er die Wärme bei der Reduction von Eisenchlorid durch Eisen zu Eisenchlorür in wässriger Lösung und fand für 1 Mol. Eisenchlorid den Werth 49030°. Da nun

$$3(Fe, Cl^2, Aq) = (Fe^2, Cl^6, Aq) + (Fe^2Cl^6Aq, Fe),$$

so resultirt die Bildungswärme des Eisenchlorids in wässriger Lösung als Differenz zwischen den genannten Grössen

Digitized by Google

$$3 \cdot 102060^c - 49030 = 257150^c,$$

während ich dieselbe Reaction

$$(Fe^2, Cl^6, Aq) = 255420^c$$

gemessen habe; die Differenz beträgt nur etwa $^1/_2$ Procent. Dagegen sind die Werthe selbst etwas zu hoch gemessen, ersterer um etwa 2 Procent, letzterer um 4600°. Wäre der Werth 49030° richtig, dann müsste der Reaction $(2\,FeCl^2Aq, Cl^2)$ eine Wärmetönung von 53030° entsprechen, während ich sie oben sub 19 nach drei Methoden übereinstimmend zu 55520° bestimmt habe. Die Bestimmung der Lösungswärme des Eisenchlorids ist aber bedeutend zu niedrig ausgefallen; denn während ich 63360° gefunden habe, giebt Andrews den Werth 55190 (l. c. p. 443), und deshalb wird die von ihm berechnete Bildungswärme des festen Chlorids um 9900° zu hoch.

23. In derselben Art hat Hr. Andrews auch die Brom- und Jodverbindungen des Eisens untersucht und macht darauf aufmerksam, dass wenn ein Molekül in Wasser gelöstes Eisenchlorid, -bromid oder -jodid ein Atom Eisen auflöst und dadurch in Chlorür, Bromür oder Jodür übergeführt wird, dann ist die Wärmetönung in allen drei Reactionen gleich gross. Obgleich dieses Resultat beim ersten Anblick sehr interessant scheint und zu theoretischen Speculationen einladet, ist die Erklärung desselben ganz einfach; es beruht nämlich diese Erscheinung nur darauf, dass die Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure gleich gross ist. Zergliedern wir nämlich den Process (Fe^2Cl^6Aq, Fe), indem wir erinnern, dass aus dem einen Molekül Chlorid durch Aufnahme von 1 Atom Eisen 3 Mol. Chlorür entstehen, dann wird

$$(Fe^2Cl^6Aq, Fe) = 3(Fe, Cl^2, Aq) - (Fe^2, Cl^6, Aq) = x.$$

Nun ist aber

$$3(Fe, Cl^2, Aq) + 3(H^2, O) = 3(Fe, O) + 6(H, Cl, Aq) + 3(FeO, 2HClAq)$$
$$(Fe^2, Cl^6, Aq) + 3(H^2, O) = (Fe^2, O^3) + 6(H, Cl, Aq) + (Fe^2O^3, 6HClAq);$$

wenn diese beiden Gleichungen subtrahirt werden, so resultirt der gesuchte Werth x, nämlich

Digitized by Google

$$x = \begin{cases} 3(Fe, O) - (Fe^2, O^3) \\ + 3(FeO, 2HClAq) - (Fe^2O^3, 6HClAq). \end{cases}$$

Die erste Linie enthält die Bildungswärme der Eisenoxyde, welche in den 3 Reactionen dieselbe ist; die zweite enthält die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Oxyde des Eisens für gleiche Säuremenge; ist diese Differenz constant für die genannten 3 Wasserstoffsäuren, dann ist die Wärmetönung der 3 besprochenen Reactionen auch constant; diese Differenz wird aber dadurch constant, dass

$$(FeO, 2HClAq) = (FeO, 2HBrAq) = (FeO, 2HJAq)$$
$$(Fe^2O^3, 6HClAq) = (Fe^2O^3, 6HBrAq) = (Fe^2O^3, 6HJAq),$$

d. h. dass die Neutralisationswärme des Oxyduls dieselbe für die 3 Säuren ist, und gleichzeitig diejenige des Oxyds in den 3 Fällen gleich gross ist; oder mit anderen Worten, dass die 3 Säuren mit derselben Basis gleich grosse Neutralisationswärme zeigen.

So weit wie die Versuche gehen, ist dieses nun auch der Fall, wenn die Verbindungen in Wasser löslich sind. Für das Eisenoxydul können wir es aber aus den Versuchen Andrews selbst ableiten. Wenn das Eisenoxydul dieselbe Neutralisationswärme für die 3 Säuren besitzt, dann muss die Wärmetönung gleich gross werden, man mag Eisen in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure lösen; denn die Reaction, beispielsweise der Chlorwasserstoffsäure, kann folgendermaassen zergliedert werden:

$$(Fe, 2HClAq) = (Fe, O) + (FeO, 2HClAq) - (H^2, O).$$

Rechts ist nur das eine Glied, die Neutralisationswärme, von der respectiven Säure abhängig; ist sie constant, dann ist auch die Wärmetönung des ganzen Processes constant. Der Process lässt sich aber auch folgendermaassen zergliedern:

$$(Fe, 2HClAq) = (Fe, Cl^2, Aq) - (H^2, Cl^2, Aq);$$

wenn nun diese Differenz constant bleibt, wenn Brom und Jod anstatt Chlor reagiren, dann ist auch die Neutralisationswärme constant. Nun hat Andrews aber l. c. das

Digitized by Google

erste Glied der letzten Differenz bestimmt, d. h. die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodeisens. Seine Resultate sind:

$$\left.\begin{array}{l}(Fe, Cl^2, Aq) = 102060^c \\ (Fe, Br^2, Aq) = 81570 \\ (Fe, J^2, Aq) = 47680\end{array}\right\} \text{Andrews.}$$

Werden diese Werthe mit der von mir bestimmten Bildungswärme der drei Wasserstoffsäuren (Pogg. Ann. 148, 176) combinirt, dann resultirt

$$\begin{array}{l}(Fe, 2HClAq) = 102060^c - 78640^c = 23420^c \\ (Fe, 2HBrAq) = 81570 - 56760 = 24810 \\ (Fe, 2HJAq) = 47680 - 26340 = 21340\end{array}$$

Die Wärmetönung bei Lösung von Eisen in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure ist demnach fast gleich gross, und demnach auch die Neutralisationswärme, was als die Ursache des zu untersuchenden Phänomens zu beweisen war. Die Bestimmungen von Andrews sind nicht ganz genau; die Differenz sollte annähernd für alle drei Reactionen ungefähr 21310° sein, wie es mein oben besprochener directer Versuch mit Chlorwasserstoffsäure gegeben hat.

24. Die von mir oben gefundenen Wärmetönungen der Chloride und Oxyde des Eisens zeigen einfache Verhältnisse, die ich nicht ohne Erörterung verlassen darf. Wenn 2 Mol. $FeCl_2$ durch Aufnahme von 1 Mol. Cl_2 in Fe_2Cl_6 übergeführt werden, dann ist die Wärmetönung 27960°, während die Bildungswärme der beiden Chloride 82050° und 192060° beträgt; nun ist aber

$$\begin{array}{rl}(Fe, Cl^2) = & 82050^c = 3 \cdot 27350^c \\ (Fe^2, Cl^6) = & 192060 = 7 \cdot 27437 \\ (2FeCl^2, Cl^2) = & 27960 = 1 \cdot 27960 \\ (2FeCl^2Aq, Cl^2) = & 55520 = 2 \cdot 27760 \\ (Fe^2Cl^6, Aq) - 2(FeCl^2, Aq) = & 27560 = 1 \cdot 27560\end{array}$$

und es zeigen sich demnach die Wärmetönungen dieser Reactionen als Multipla einer constanten Grösse. Ich muss jedoch darauf aufmerksam machen, dass von diesen fünf Reactionen nur die 1., 2. und 5. fundamentale Werthe

Digitized by Google

geben, denn die 3. Reaction leitet sich aus den beiden ersten ab, und die 4. ist die Summe der 3. und 5.

Auch die Bildungswärme der Oxyde des Eisens zeigt dieselbe Constante; es ist nach dem oben Mitgetheilten

$$(Fe, O, H^2O) = 68280^c = 5 . 13656^c$$
$$(Fe^2, O^3, 3H^2O) = 191130 = 14 . 13652$$
$$(2\overline{Fe}, O) = 54570 = 4 . 13642$$
$$(2\overline{\overline{Fe}}, Fe) = 13710 = 1 . 13710.$$

Die beiden ersten Reactionen sind die fundamentalen; die beiden letzten folgen aus diesen. Es verdient nun aber beobachtet zu werden, dass während hier die Constante 13654° beträgt, ist sie für die Chlorverbindungen, aus den drei Fundamentalwerthen abgeleitet, 27449° oder 2 . 13724°, d. h. die Constante ist dieselbe für die Chloride und Oxyde des Eisens.

Die Bildungswärme der Hydrate und der Chlorverbindungen der mit dem Eisen verwandten Metalle, Magnesium, Mangan und Zink zeigen ähnliche Relationen und es tritt dieselbe Constante auf; ich gebe unten in tabellarischer Form die Bildungswärme dieser 4 Hydrate und Chloride:

R	(R, O, H^2O)	(R, Cl^2)
Mg	11 . 13542°	11 . 13728°
Mn	7 . 13539	8 . 13998
Zn	6 . 13780	7 . 13887
Fe	5 . 13656	6 . 13675

Die Existenz der Multipla in den Wärmetönungen ist hier nicht zu verkennen; wir wollen aber nicht länger bei diesem Phänomen verweilen; ich komme später darauf zurück.

25. Meine Versuche über das Eisen haben demnach, wenn Fe gleich 56 und die Temperatur etwa 18° ist, folgende Zahlenwerthe gegeben:

Digitized by Google

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Fe, Cl^2)	82050°	Bildung der Chloride aus den Elementen.
(Fe^2, Cl^6)	192060	
(2 FeCl², Cl^2)	27960	Sesquichlorid a. Protochlorid gebild.
(Fe, O, H^2O)	68280	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Fe^2, O^3, 3 H^2O)	191130	
(2 $\overline{Fe}$, O)	54570	Oxydation d. Oxyduls zu Oxydhydrat.
(FeCl², Aq)	17900	Lösungswärme der beiden Chloride und des Protosulphats.
(Fe^2Cl^6, Aq)	63860	
(FeSO⁴. 7 H^2O, Aq)	— 4510	
($\overline{Fe}$, SO^3Aq)	24920	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats in wässriger Lösung.
($\overline{Fe}$, 2 HCl Aq)	21390	
(2 $\overline{\overline{Fe}}$, 3 SO^3Aq)	33750	Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässriger Lösung.
(2 $\overline{\overline{Fe}}$, 6 HCl Aq)	33450	
(2 $\overline{\overline{Fe}}$, N^2O^5Aq)	33600	
(2 $\overline{\overline{Fe}}$, Cl^2O^5Aq)	31200	
(2 $\overline{\overline{Fe}}$, 2 $C^2H^4O^2$Aq)	23970	
(Fe, Cl^2, Aq)	99950	Bildung der Chloride in wässriger Lösung.
(Fe^2, Cl^6, Aq)	255420	
(2 FeCl²Aq, Cl^2)	55520	
(Fe, O, SO^3Aq)	93200	Bildung der Sulphate in wässriger Lösung.
(Fe^2, O^3, 3 SO^3Aq)	224880	

26. Von den bis jetzt besprochenen 10 Metallen sind die 9 folgenden wasserzersetzende, d. h. sie lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung. Die Wärmetönung bei diesem Processe ist für jedes entwickelte Molekül Wasserstoff

für	Lithium	125860°
„	Kalium	123700
„	Natrium	114380
„	Magnesium	108290
„	Aluminium	79880
„	Mangan	49360
„	Zink	34200
„	Eisen	21310
„	Cadmium	17610,

Digitized by Google

und diese Werthe zeigen die verschiedene Intensität, mit welcher der Process bei den genannten Metallen verläuft.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
März 1875.

Zur Kenntniss der Oxycitraconsäure und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren;

von

Theodor Morawski[1]),
Assistent an der technischen Hochschule zu Graz.

I. Ueber Oxycitraconsäure.

In der Abhandlung über „chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure" (dies. Journ. [2] **10**, 68) beschrieb ich die Oxycitraconsäure und ihre Salze, und konnte mich auf diese Mittheilungen beschränken, weil es sich dort hauptsächlich darum handelte, die Verschiedenheit des Verhaltens der Monochlorcitramalsäure gegenüber der Einwirkung von Basen zu constatiren, wenn sie im Sättigungsverhältniss vorhanden sind und bei, dieses Verhältniss überschreitenden, Mengen von Basen. Weiterhin lud aber die Oxycitraconsäure, durch die Möglichkeit, leicht in reinem Zustande hergestellt zu werden, zu einem näheren Studium ein, dem ich nun diese Substanz unterzog und hievon in diesem Berichte Mittheilung mache[2]).

---

[1]) Aus dem 71. Bande der Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vom Verfasser zur Veröffentlichung mitgetheilt. (D. Red.)

[2]) Einstweilen war auch Herr Professor V. v. Lang so freundlich, die krystallographische Untersuchung der Oxycitraconsäure auszuführen und darüber in den Wien. Akad. Ber. **70**, 2. Abth. Juliheft Mittheilung zu machen.

Digitized by Google

Da ich mich durch diese Aufgabe in die Lage versetzt sah, grössere Quantitäten von Oxycitraconsäure darstellen zu sollen, so dachte ich auf Mittel, die zeitraubende Operation der Darstellung der Monochlorcitramalsäure zu vermeiden und versuchte unter anderem, ob nicht die Citrabibrombrenzweinsäure durch die Einwirkung überschüssiger Basen zu Oxycitraconsäure führen würde.

Als ich zu diesem Zwecke so vorging, dass ich in eine bedeutende Menge kochenden Barytwassers unter Umrühren eine Lösung von Citrabibrombrenzweinsäure eintrug, anhaltend kochte und den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernte, erhielt ich beim Eindampfen die charakteristischen Krystallisationen des oxycitraconsauren Baryums, deren Zusammensetzung ich überdies durch analytischen Nachweis identificirte.

0,734 Grm. gaben bei 190° 0,155 Grm. H_2O ab = 21,11%, theoretisch 20,39%; ferner bildeten 0,579 Grm. bei 100° getrockneten Baryumsalzes 0,404 Grm. $BaCO_3$ = 48,53% Baryum; berechnet 48,75%.

Ebenso entsteht Oxycitraconsäure, wenn in gleicher Weise vorgegangen wird mit den Flüssigkeiten, welche durch die Einwirkung von Chlor erhalten werden, wenn dieses Gas in Lösungen von Citraconsäure im gleichen Gewicht Wasser geleitet wird. In diesen Flüssigkeiten entsteht zunächst, wie dies die von Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. **33**, 38) nachgewiesene Bildung von Monochlorcrotonsäure beim Kochen nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron beweist, unzweifelhaft eine der Citrabibrombrenzweinsäure vollkommen analoge Citradichlorbrenzweinsäure, deren Isolirung zwar Swarts nicht gelang, deren vorübergehende Existenz aber trotzdem nicht geläugnet werden kann. Dass nun das Chlorsubstitutionsproduct dem analogen gebromten Körper in seinen Reactionen folge, ist aber leicht begreiflich.

War jedoch die Ausbeute an Oxycitraconsäure bei Citrabibrombrenzweinsäure nicht sehr befriedigend, so war sie es im letzteren Falle noch weit weniger, so dass ich von der Benützung dieser beiden Substanzen fernerhin abstand und zur Monochlorcitramalsäure zurückkehrte, die

Digitized by Google

ich mit bestem Erfolge in der Art zur Anwendung brachte, dass ich deren Baryumsalz in viel kochendes Barytwasser einrührte; nach sehr kurzer Zeit war dann das monochlorcitramalsaure Baryum in oxycitraconsaures Salz umgewandelt. Obwohl ich dieses Verfahrens schon Erwähnung that, sehe ich mich doch veranlasst, darauf zurückzukommen, nachdem ich durch meine vermehrten diesbezüglichen Erfahrungen nicht umhin kann, diesem Verfahren die beste Verwendbarkeit zuzusprechen, indem es die Zeit- und Substanzverlust involvirende Isolirung der Monochlorcitramalsäure ausschliesst.

Mehr von theoretischem Interesse bewogen, als in der Absicht für meine Zwecke darauf zu reflectiren, versuchte ich auch, ob die von Gottlieb (Wien. Akad. Ber. 68, 2. Abth. 159) und dann von Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. 33, 34) aufgefundene Chlorcitraconsäure durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser nicht einen Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl erleide. Nachdem ich aber das Kochen einen ganzen Tag hindurch unterhalten hatte, überzeugte ich mich von der Unveränderlichkeit der genannten Säure bei solcher Einwirkung, worauf ich das Studium neuer Bildungsweisen der Oxycitraconsäure abschloss, weil zu weiteren Versuchen einladende Möglichkeiten sich zur Zeit nicht mehr darboten.

Es folge nun die Beschreibung der verschiedenen Versuche, welche ich anstellte, um zu Umsetzungsproducten der Oxycitraconsäure zu gelangen, welche die Natur dieser Säure völlig aufzuklären im Stande wären.

Umwandlung von Oxycitraconsäure in Citraweinsäure.

Wenn man die Formel der Oxycitraconsäure vergleicht mit jener der Citraweinsäure, so sieht man, dass die Differenz nur ein Molekül Wasser beträgt, so dass:

$$\underbrace{C_5H_6O_5}_{\text{Oxycitraconsäure}} + H_2O = \underbrace{C_5H_8O_6}_{\text{Citraweinsäure.}}$$

Durch meine Versuche wurde nun dieser Process auf

Digitized by Google

drei verschiedene Arten realisirt, und zwar 1. durch Wasseraufnahme in oxycitraconsaure Salze, 2. durch directe Addition von Wasser zur freien Säure, und 3. durch Hinzutreten von Wasser, nachdem die Bildung eines Anhydrids der Citraweinsäure aus Oxycitraconsäure vorausgegangen war.

Vielfache Bemerkungen über die Zerleglichkeit der oxycitraconsauren Salze habe ich bereits unter anderen Mittheilungen über Oxycitraconsäure niedergelegt und mag vieles des hier Gebotenen als detaillirtere Ausarbeitung von bereits Gesagtem gelten.

Was zunächst oxycitraconsaures Baryum anbelangt, so überzeugte ich mich, dass es nicht nur durch Kochen für sich, sondern auch beim Kochen mit viel Barythydrat unzersetzt bleibt. Wird aber dieses Salz, in Wasser vertheilt, im zugeschmolzenen Rohre anhaltend auf 120° erhitzt, so erleidet es der grössten Menge nach Umwandlung in citraweinsaures Baryum. Beim Oeffnen der Röhre finden sich darin Gase unter höherem Druck; lässt man dieselben entweichen, schmilzt das Rohr neuerdings zu und erhitzt abermals, so kann beim darauf folgenden Oeffnen der Röhre das Gas als nahezu reine Kohlensäure durch Absorption in Kalilauge erkannt werden. In dem Maasse, als das Erhitzen fortgesetzt wird, vermehrt sich die Menge des beim Freiwerden der Kohlensäure gleichzeitig entstehenden kohlensauren Baryts und ebenso einer öligen Substanz von eigenthümlichem Geruch. Somit ist sehr wahrscheinlich, dass dieses ölige Product nicht das directe Umsetzungsresultat der Oxycitronsäure sei, sondern schon die Citraweinsäure zur Muttersubstanz habe, wie dies noch mehr durch folgende Wahrnehmungen bestätigt wird. Wenn nach mehrstündigem Erhitzen des oxycitraconsauren Baryums mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre, wobei das Auftreten der öligen Substanz durchaus nicht wahrnehmbar ist, der trübe Inhalt des Rohres durch ein Filter geklärt und dann eingedampft wird, so scheidet sich ein amorphes gummiartiges Barytsalz aus, welches, durch diese Eigenschaften schon auf citraweinsaures Baryum deutend,

Digitized by Google

auch durch eine Baryumbestimmung als solches erkannt wurde.

0,2095 Grm. dieses Salzes, bei 120° getrocknet, gaben 0,1375 Grm. $BaCO_3$, entsprechend 45,69% Baryum, während in $C_5H_6BaO_6$ 45,82% Baryum enthalten sind.

Leichter als das Baryumsalz ist das Bleisalz zerleglich; hierzu ist das Kochen mit Wasser im offenen Gefässe ausreichend, um Zerlegung bei gleichzeitiger Bildung von Bleicarbonat nachweislich zu machen. Um jedoch durchgreifend diese Reaction zu bewerkstelligen, ist es entsprechend, das Bleisalz ebenfalls bei 120° mit Wasser zu behandeln. Das dabei entstehende Umsetzungsproduct wurde im geschmolzenen Zustande beim Ausspühlen des Rohres gefunden und als Kruste von den Wandungen abgelöst; hierauf getrocknet, gepulvert und mit verdünnter Essigsäure sorgfältig verrieben, um eingeschlossenes Bleicarbonat zu lösen. Das bei 120° getrocknete Bleisalz erwies sich dann als citraweinsaures Blei, worin 56,14% Pb; denn 0,9395 Grm. gaben 0,0605 Grm. PbO und 0,676 Grm. Pb, entsprechend 56,43% Blei.

Die Verhältnisse des oxycitraconsauren Eisenoxyds schienen mir besonders Erfolg versprechend, wesshalb ich deren Untersuchung mit grösserer Aufmerksamkeit betrieb. Hauptsächlich gedachte ich dabei die Natur des öligen Productes erfahren zu können. Bei sorgfältiger Durchsicht der Fachliteratur hoffte ich auf Mittheilungen über andere Eisenoxydsalze zu stossen, welche auch auffallende Zerleglichkeitserscheinungen bieten mögen und aus deren Erläuterungen Nutzen ziehen zu können für meinen Fall. Solche Fälle sind jedoch nur spärlich vertreten, und unter diesen möchte ich nur jenen, den Lerch (Ann. Chem. Pharm. 57, 300) bezüglich der Chelidonsäure gibt, mit dem der Oxycitraconsäure verglichen wissen, was nämlich die äusseren Erscheinungen der Zersetzung anbelangt. Die Natur derselben war ich ebensowenig wie Lerch im Stande vollkommen aufzuklären, und ich stand wegen der Ungunst der Verhältnisse von der weiteren Untersuchung

Digitized by Google

ab, als ich die hier zu gebenden Wahrnehmungen gemacht hatte.

Das oxycitraconsaure Eisenoxyd ist in Wasser ziemlich schwer löslich; hingegen löst es sich leicht bei Gegenwart eines oxycitraconsauren Alkalisalzes. Man kann desshalb eine bedeutende Menge Eisenchlorid anwenden, bevor ein bleibender Niederschlag entsteht. Das Salz ist aber auch löslich im überschüssigen Eisenchlorid, wobei es dann der Lösung eine dunkle braungelbe Farbe verleiht. Bei der Darstellung des Salzes muss der Zusatz des Eisenchlorids aus diesem Grunde sehr vorsichtig geschehen, um nicht auf die eine oder andere Art zu viel Oxycitraconsäure im Filtrate des Eisenoxydsalzes zu belassen. Das Eisenoxydsalz lässt sich gut auswaschen; jedoch ist es bei aller Vorsicht nicht für die Analyse geeignet herzustellen. Als ich eine kleine Menge desselben über Schwefelsäure trocknete, wobei die dunklere Fleischfarbe in ein lichteres Röthlichgelb überging, um damit eine Eisenbestimmung vorzunehmen, fand ich schon eine etwas grössere Menge Eisen, als der Zusammensetzung des neutralen Salzes entspricht, und es verrieht auch das Aussehen des Salzes, dass es jedenfalls eine theilweise Veränderung erlitten habe. Der Zerfall des Eisenoxdysalzes verläuft nun verschieden, je nachdem das reine, sorgfältig gewaschene Salz in Wasser vertheilt zum Kochen erhitzt wird, oder einfach die, überschüssiges Eisenchlorid enthaltende Flüssigkeit mit dem Niederschlag des Eisenoxydsalzes anhaltend gekocht wird.

Im ersten Falle ändert sich bald die Farbe des Niederschlags und es tritt frei gewordene Kohlensäure auf; einige Zeit hindurch nimmt man auch den Geruch war, der jenem öligen Körper zukommt, welchen ich bei Zertetzung des oxycitraconsauren Baryms beim Erhitzen mit Wasser auf 120° erhielt. Der Niederschlag, der bedeutend lichter geworden ist, verschwindet bei noch so langem Kochen nicht. Wenn man nun die Flüssigkeit schwach ansäuert, wobei sich der Niederschlag löst, erhält man mit rothem Blutlaugensalze nur schwache Andeutungen

Digitized by Google

von Eisenoxydul. Filtrirt man die Flüssigkeit vom gelblichbraunen Niederschlag ab, so zeigt sich ihre Farbe als eine gelbliche; wenn sie jedoch längere Zeit an der Luft steht, wird sie immer dunkler und spielt ins Braunviolette hinüber. Durch Eindampfen bekommt man fast schwarze, spröde, unkrystallinische Massen, deren Untersuchung vergeblich gewesen wäre.

Falls man, was ich als den zweiten Fall hinstellte, die Zersetzung des oxycitraconsauren Eisenoxydes bei Gegenwart von Eisenchlorid vornimmt, sind die Erscheinungen wesentlich andere. Vor allem ist die weitaus reichlichere Entwicklung von Kohlensäure auffallend, und als zweite neue Erscheinung tritt das völlige Verschwinden des Niederschlags hinzu; die Farbe der Flüssigkeit ist dabei braungrün geworden und sie enthält dann viel Eisenoxydul, wie ich dies bereits am angegebenen Orte nachwies.

Vergleicht man nun die beiden Modificationen des Versuches, so wird es klar, dass die erste derselben vollkommen der Zersetzung der anderen neutralen oxycitraconsauren Salze entspricht. Wozu bei der geringen basischen Kraft des Eisenoxyds die Kochhitze genügte, musste beispielsweise für's Baryumsalz die Temperatur von 120° in Anwendung gebracht werden. Für den zweiten Fall aber ist es in Betracht der Eigenschaften der im Filtrat vom ersten Fall zu vermuthenden Körper unzweifelhaft, dass die Bildung der bedeutenden Mengen von Eisenoxydul von einer zweiten durch's Eisenchlorid veranlassten Reaction herrührt.

Am Schlusse der Besprechung dieser Verhältnisse kann ich noch anfügen, dass das Verhalten löslicher oxycitraconsaurer Salze gegen die Lösung eines Eisenoxydulsalzes ein ganz bemerkenswerthes ist. Fügt man zu einer Lösung von oxycitraconsaurem Natron schwefelsaures Eisenoxydul, so entsteht kein Niederschlag und tritt auch keine merkliche Verfärbung der Flüssigkeit ein. Erhitzt man nun diese Flüssigkeit zum Kochen, so wird sie zuerst gelb, dann braun undurchsichtig und ist schliesslich von einem schwarzen Niederschlag erfüllt, während bei dieser Um-

Digitized by Google

wandlung der wiederholt bezeichnete Geruch zu verspüren ist und reichliche Mengen von Kohlensäure schäumend entweichen. Offenbar bildet sich auch hier zuerst Citraweinsäure, die unter den waltenden Bedingungen dann weiterhin zerfällt.

Die zweite der beobachteten Bildungsweisen von Citraweinsäure ist jene aus freier Oxycitraconsäure durch Einwirkung von Wasser bei 110—120°.

Oxycitraconsäure wurde mit der zehnfachen Wassermenge in Röhren eingeschlossen und während zwei Stunden eine Temperatur von 110—120° unterhalten.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich deren Inhalt stets etwas gebräunt und waren immer deutliche Entwicklungen von Kohlensäure wahrnehmbar. Die Oxycitraconsäure hatte sich aber dabei der Hauptmenge nach in eine syrupöse Säure umgewandelt, die in Bezug auf ihre Salze als übereinstimmend erkannt wurde mit Citraweinsäure. Eine Baryumbestimmung mit dem gummösen Baryumsalz, wie es auch der Citraweinsäure zukommt, angestellt, gab die verlangte Baryummenge.

0,4105 Grm. dieses bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,268 Grm. $BaCO_3$, entsprechend 45,40% Baryum; berechnet sind 45,82%.

Es erübrigt nun noch die Bildung der Citraweinsäure durch das eigenthümliche Anhydrid zu schildern: das Erhitzen reiner Oxycitraconsäure auf 120° durch viele Stunden hat den Erfolg, dass die Säure weich wird und zu einer sehr volumiösen Masse sich aufbläht, wie ich es schon einmal andeutete. Die Oxycitraconsäure hat sich durch die Wirkung der Wärme in einen anderen Körper umgewandelt, der sich durch grosse Hygroskopicität auszeichnet und unzweifelhaft als ein Anhydrid der Citraweinsäure angesprochen werden muss. Wird nämlich dieser Körper mit Wasser zusammengebracht, worin er einige Zeit gelatinös verweilt, dann aber allmählich in Lösung geht, so wandelt er sich in Citraweinsäure um, als welche der Abdampfrückstand dieser Lösungen leicht zu erkennen war.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Blei-

Digitized by Google

salzes gaben hiefür volle Gewissheit; es wurde für die Analyse bei 120° getrocknet.

I. 0,4185 Grm. gaben 0,069 Grm. H_2O und 0,2485 Grm. CO_2
II. 0,337 Grm. gaben 0,055 Grm. H_2O und 0,1995 Grm. CO_2
III. 0,904 Grm. gaben 0,111 Grm. PbO und 0,398 Grm. Pb
IV. 0,747 Grm. gaben 0,1375 Grm. PbO und 0,290 Grm. Pb

Berechnet für $C_5H_6PbO_6$		Gefunden			
		I	II	III	IV
C	16,25	16,19	16,14	—	—
H	1,62	1,81	1,81	—	—
Pb	56,14	—	—	55,43	55,91

Die Bildung des Anhydrids der Citraweinsäure aus Oxycitraconsäure versuchte ich quantitativ zu verfolgen, jedoch mit wenig günstigem Erfolge; wovon hauptsächlich die grosse Hygroskopicität des Anhydrids die Ursache sein mag.

Es schien mir zuerst wahrscheinlich, dass die Oxycitraconsäure ein Molekül Wasser verliere und dass dann dem anhydridischen Producte die Formel $C_5H_4O_4$ zukommen werde. Um dies zu erfahren, führte ich mehrere Analysen des Anhydrids aus, wobei möglichste Sorgfalt angewendet wurde, um Wasseranziehung der zu analysirenden Substanz zu verhindern; nichtsdestoweniger wurden aber immer zu hohe Zahlen für den Wasserstoffgehalt gefunden, und zwar zu hoch für die Formel der Oxycitraconsäure, welche sich durch die Analysen als diejenige des daraus entstehenden Anhydrids der Citraweinsäure erwies.

In drei Verbrennungen wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2885 Grm. gaben 0,128 Grm. H_2O und 0,440 Grm. CO_2
II. 0,2725 Grm. gaben 0,113 Grm. H_2O und 0,415 Grm. CO_2
III. 0,282 Grm. gaben 0,121 Grm. H_2O und 0,423 Grm. CO_2

Berechnet für $C_5H_6O_5$		Gefunden		
		I	II	III
C	41,09	41,29	41,53	40,91
H	4,11	4,92	4,58	4,71

Diese Zahlen, wenn sie auch nicht mit der Berechnung in guter Uebereinstimmung stehen, zeigen doch evident,

Digitized by Google

dass die Formel $C_5H_4O_4$ dem Anhydride nicht zukommen kann, denn diese verlangt 46,87 % Kohlenstoff und 3,13 % Wasserstoff. Auch wurde nie ein, solcher Umsetzung entsprechender, Gewichtsverlust beobachtet bei der Bildung des Anhydrids. Was nun diesen Gewichtsverlust anbelangt, so war derselbe sehr ungleich bei verschiedenen Darstellungsoperationen, gab jedoch in keinem Falle deutbare Zahlen. Ebensowenig war dies der Fall mit jenen Zahlen, zu welchen ich gelangte, als ich gewogene Mengen dieses Anhydrids in Citraweinsäure und die Gewichtszunahme, die dabei resultirte, in Betracht zog. Hier erhielt ich immer zu niedrige Zahlen, was in Anbetracht der Hygroskopicität des Anhydrids keineswegs befremden kann. Alles dies in Erwägung gezogen, scheint mir die Deutung dieser Umsetzung in der Weise richtig zu sein, dass man annimmt, es spalte sich beim Erhitzen der Oxycitraconsäure ein Molekül Wasser ab, wobei ein neuer Körper von grosser Wasseranziehungskraft entsteht, der das eben austretende Wassermolekül an einer anderen Stelle wieder festhält, so dass das Resultat des Processes eine Wanderung der Atome im Molekül genannt werden kann.

Oxycitraconsäure und Jodwasserstoffsäure.

Dass die Einwirkung von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur nicht von günstigem Erfolge begleitet war, beschrieb ich bereits in meiner vorhergehenden Abhandlung. Da nun eine stattfindende Reduction möglicherweise die Stellung des Sauerstoffatoms, welches die Oxycitraconsäure mehr enthält als Citraconsäure, in klares Licht setzen konnte, versuchte ich die reducirende Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure zu veranlassen. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Oxycitraconsäure verhältnissmässig leicht ein. Dieses Reductionsmittel im zugeschmolzenen Rohre in überschüssiger Menge angewendet, hat nach mehrstündigem Erhitzen auf 100—110° seinen Einfluss bereits in der Weise geübt, dass es eine Addition von Wasserstoff veranlasst, indem sich gleich-

Digitized by Google

zeitig Jod ausscheidet. Durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff wurde hierbei die Oxycitraconsäure in eine andere Säure umgewandelt von gleicher Zusammensetzung mit Citramalsäure und ihren theilweise wenig gekannten Isomeren. Für die Ermittlung der Constitution der Oxycitraconsäure war es deshalb besonders wichtig, zu erforschen, welche der Säuren von der Formel $C_5H_8O_5$ durch die besprochene Reaction entstand. Ich trachtete desshalb die Säure in reinem Zustande zu bekommen, was keine besondere Schwierigkeit bot, und aus ihren Eigenschaften, dann aber auch aus jenen ihrer Salze die Mittel zu gewinnen, um die wichtige Entscheidung zu treffen.

Der in obiger Weise erhaltene Inhalt der Röhren wurde mit überschüssigem gefällten Silber anhaltend geschüttelt, hierauf filtrirt und die farblose Flüssigkeit eingedampft. Der Abdampfrückstand war syrupös und wurde nach langem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure zu einer glasartigen amorphen Masse. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde dann etwas über 100° liegend gefunden, was mit dem Schmelzpunkt der Citramalsäure zusammentrifft, während Itamalsäure, nach Swarts bei 60° schmelzend, und Oxypyroweinsäure, nach Simpson bei 133° schmelzend, hierdurch schon ausgeschlossen waren.

Ferner beweisend war die durch Destillation bewirkte Umwandlung meiner Säure in Citraconsäure, welche letztere Säure sich im Destillat zuerst als öliges Anhydrid ausschied, dann im Wasser löste und eine Krystallisation von Citraconsäure gab, deren Schmelzpunkt in zutreffender Weise bei 80° gefunden wurde. Durch diese Eigenschaften ist die Uebereinstimmung meiner Säure mit Citramalsäure kaum mehr anzuzweifeln, und handelte es sich nur noch darum, einige analytische Daten als Beweismittel zu beschaffen.

Da die Citramalsäure als amorphe Substanz für die Analyse weniger geeignet war, stellte ich deren Silbersalz dar durch Absättigen mit Ammoniak und Ausfällen mit Silbernitrat in der heissen Lösung, die dann rasch filtrirt und abgekühlt wurde, wobei sich das Silbersalz krystal-

Digitized by Google

linisch ausschied. Kalt gewaschen wurde es dann im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,392 Grm. gaben 0,2305 Grm. CO_2 und 0,068 Grm. H_2O.
0,3315 Grm. gaben 0,1965 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_5H_6Ag_2O_5$	Gefunden
C_5	16,57	16,04%
H_6	1,66	1,92 „
Ag_2	59,66	59,27 „
O_5	22,11	— „
	100,00	

Das neutrale Ammonsalz ist aus ganz concentrirten Lösungen krystallisirbar, während das Barytsalz amorph, gummös erscheint. Durch Alkohol wird es aus wässeriger Lösung flockig gefällt, worin es ebenfalls mit den Angaben von Carius über Citramalsäure (Ann. Chem. Pharm. 129, 160) übereinstimmt. Was späterhin Gottlieb (Wien. Akad. Ber. 64, 2. Abth. 239) mittheilt, bezüglich des Bleisalzes und seines Wassergehaltes, so war es auch in diesem Sinne zutreffend, ebenso wie es, was seine Löslichkeit betrifft, jene Eigenthümlichkeiten zeigte, welche Carius bei der Darstellung dieses Salzes als besonders berücksichtigenswerth hervorhebt.

1,322 Grm. des lufttrocknen Bleisalzes verloren durch Erhitzen auf 100° 0,124 Grm. Wasser; das sind 9,38%, entsprechend der Formel $C_5H_6PbO_5 + 2H_2O$, welche verlangt 9,25% Wasser.

0,8635 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,100 Grm. PbO und 0,4165 Grm. Pb; daraus berechnen sich 59,02% Blei, während die Rechnung 58,64% verlangt.

Wenn wir nun die Entstehungsweise der Oxycitraconsäure in Betracht ziehen, so ist es gewiss, dass vier Sauerstoffatome in den beiden Carboxylgruppen vertheilt sind, während das fünfte Sauerstoffatom höchst wahrscheinlich einer Hydroxylgruppe angehört. Letzteres in Erwägung gezogen, war es von vornherein wahrscheinlicher, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure derart sein werde, dass zuerst eine Reduction des Hydroxyls erfolgen und das erste Reductionsproduct Citraconsäure sein werde, die

Digitized by Google

dann bei der herrschenden Einwirkungstemperatur in Mesaconsäure übergegangen wäre. Nachdem nun dies nicht eintrat, schien es mir wichtig, direct festzustellen, ob die Oxycitraconsäure in der That das vermuthete Hydroxyl enthalte.

Es wurde deshalb Oxycitraconsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in einem Rohre eingeschlossen und während zwei Stunden auf 140° erhitzt. Der nahezu ungefärbte Inhalt der Röhre wurde dann auf dem Wasserbad eingedampft, wobei das überschüssige Essigsäureanhydrid und Essigsäure entwichen; hierauf wurde die rückständige dickflüssige Masse über Schwefelsäure im Vacuo weiterhin getrocknet, wobei sie äusserst zähflüssig, aber selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallinisch wurde. Die Oxycitraconsäure hatte also Umwandlung erlitten und es war nun die Aufgabe, die Natur des Umwandlungsproductes zu ermitteln. War die Umsetzung im gedachten Sinne erfolgt, so konnte durch Kochen dieser acetylirten Oxycitraconsäure mit überschüssigen Basen Oxycitraconsäure und Essigsäure gebildet werden. Allein dies trat nicht ein, sondern es wurde beim Eindampfen ein amorphes Baryumsalz erhalten, welches ich zuerst für citraweinsaures Baryum hielt, was es jedoch nicht sein kann, weil es auf Zusatz von Bleiacetat keinen Niederschlag gab. Obwohl nun dieser Versuch keineswegs der Voraussetzung entsprechend verlief, was bei der leichten Zerleglichkeit der Oxycitraconsäure bei den meisten Reactionen nicht sehr befremdend erscheinen kann, so ist aus der Bildung von Citramalsäure aus Oxycitraconsäure, insofern das nunmehr zu Bemerkende ins Auge gefasst wird, an dem Vorhandensein der Hydroxylgruppe in der Oxycitraconsäure dennoch nicht zu zweifeln.

Oxycitraconsäure geht nämlich äusserst leicht eine Verbindung ein mit Salzsäure, so dass man annehmen kann, dass auch Jodwasserstoffgas sehr leicht additionell zu Oxycitraconsäure hinzutritt. In dieser vorübergehend bestehenden Hydriodoxycitraconsäure wird nun die Substitution des Jodatoms durch Wasserstoff leicht stattfinden

Digitized by Google

können, in der Art, dass das Endresultat gleichbedeutend ist mit der Addition zweier Wasserstoffatome. Dass aber eine derartige Substitution erst die Bildung einer Hydroxylgruppe veranlassen werde, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Es dürfte also in der Oxycitraconsäure das unveränderte Hydroxyl der Monochlorcitramalsäure enthalten sein, was von vornherein wahrscheinlich war und woran zu zweifeln ich nur deshalb berechtigt war, weil bei einer anderen, gleich zu beschreibenden Reaction der Oxycitraconsäure, das in Rede stehende Sauerstoffatom in Form von Kohlenoxyd abgespaltet wird.

Oxycitraconsäure und rauchende Salzsäure.

Mit Salzsäure verbindet sich Oxycitraconsäure erstaunlich leicht und es entsteht ein Additionsproduct, welches isomer ist mit Monochlorcitra- und Monochloritamalsäure, und als die dritte Säure dieser Zusammensetzung betrachtet werden muss, wie bald gezeigt werden soll.

Wenn Oxycitraconsäure eine Stunde lang mit rauchender Salzsäure auf 100—110° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird, so erhält man nach dem Erkalten, ohne dass sich Zersetzungsgase gebildet hätten, eine fast farblose Lösung, welche nach und nach schöne perlmutterglänzende rhombische Blättchen ausscheidet, die schon durch dieses eigenthümliche Aeussere von den beiden bekannten Säuren sich unterscheiden.

Dass die Verbindungsfähigkeit von Oxycitraconsäure mit Salzsäure eine ganz ausserordentliche ist, beweist nun das Folgende: Es standen mir grosse Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, welche ich sammelte, als ich aus dem Baryumsalze der Oxycitraconsäure diese Säure durch Salzsäure abschied und dann diese Flüssigkeiten wiederholt mit Aether ausschüttelte. Ich hoffte nun aus diesen Flüssigkeiten noch ansehnliche Quantitäten von Oxycitraconsäure gewinnen zu können, wenn ich sie durch Eindampfen concentrirte und mit Aether ausschüttelte. Mit dem Eindampfen ging ich dabei so weit, dass viel der überschüssig vorhandenen Salzsäure abrauchte. Die erkaltete Flüssigkeit

Digitized by Google

wurde dann wieder mit Aether behandelt und der Aether in einer Retorte abgedampft. Zu meinem Erstaunen bestand der Rückstand nicht aus krystallinischen Krusten, wie sich die Oxycitraconsäure bei dieser Operation ausscheidet, sondern war hingegen eine syrupöse Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit Krystalle abschied, die aber nun durch ihre Form leicht als das Additionsproduct von Oxycitraconsäure mit Salzsäure erkennbar waren: übrigens vergewisserte ich mich hiervon noch durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und durch dss Verhalten dieser Säure gegen Basen, das nun bald beschrieben werden soll. Die Einwirkung der Salzsäure hatte also schon unter diesen für die Bildung solcher Additionsproducte ziemlich ungünstigen Verhältnissen stattgefunden, was jedenfalls hervorgehoben zu werden verdiente.

Die kaum zweifelhafte Zusammensetzung dieser Säure wurde durch folgende Bestimmungen festgestellt:

I. 0,349 Grm. gaben 0,127 Grm. H_2O und 0,4155 Grm. CO_2
II. 0,3475 Grm. gaben 0,125 Grm. H_2O und 0,414 Grm. CO_2
III. 0,2975 Grm. gaben 0,111 Grm. H_2O und 0,3575 Grm. CO_2
IV. 0,3735 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,295 Grm. AgCl und 0,001 Grm. Ag.
V. 0,355 Grm. gaben als Salz gekocht 0,2755 Grm. AgCl und 0,0035 Grm. Ag.

Berechnet für $C_5H_7ClO_5$		Gefunden.				
		I	II	III	IV	V
C_5	32,87	32,47	32,49	32,77	—	—
H_7	3,84	4,04	3,97	4,13	—	—
Cl	19,45	—	—	—	19,82	19,52
O_5	43,84	—	—	—	—	—
	100,00					

Die Säure ist leicht löslich in Wasser und kann aus geringen Mengen concentrirter wässeriger Lösungen schon in schönen tafelförmigen Krystallen erhalten werden. Die Krystallisationsfähigkeit der Säure ist eine ausserordentliche und werden besonders schöne Krystalle erhalten, wenn man die Säure in rauchender Salzsäure unter Erwärmen auflöst, wo sich dann beim Erkalten die Säure reichlich abscheidet.

Digitized by Google

Die grosse Löslichkeit der Säure in Aether konnte, wie gezeigt, vortheilhaft verwendet werden, bei der Gewinnung der Säure aus den Mutterlaugen.

Ausser der Verschiedenheit der Krystallform und des Habitus dieser neuen Säure, die ich ihrer Abstammung halber Hydrochloroxycitraconsäure nennen will, ist, um sie von ihren Isomeren zu unterscheiden, der Schmelzpunkt der Säure von Bedeutung. Die Säure schmilzt nämlich höher als die beiden anderen bei einer Temperatur von 160—162°, wobei sie stark aufschäumt und zu zerfallen scheint. Monochloritamalsäure schmilzt nach Swarts bei 150°, Monochlorcitramalsäure gar bei 100°, also bedeutend differirend von meiner Säure.

Mit Salzen dieser Säure beschäftigte ich mich wenig, da in nicht geringerem Grade, als dies bei Monochloritamalsäure der Fall ist, die Hydrochloroxycitraconsäure Zerlegung erleidet bei Gegenwart von Metalloxyden, so dass die Reindarstellung von Salzen kaum gelingen dürfte. Keineswegs unterliess ich es aber, Reactionen gegen Salzlösungen vorzunehmen, welche Unterschiede hervortreten lassen mochten zwischen den drei Isomeren.

Hydrochloroxycitraconsäure sättigte ich mit Ammoniak ab und benützte diese Lösung, um sofort die verschiedenen Reactionen folgen zu lassen. Bei Zusatz concentrirter Silbernitratlösung entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der nach und nach sich mit Chlorsilber bereichert, welches aus der Zersetzung des Salzes hervorgeht. Beim Zusammenmischen verdünnter Lösungen entsteht kein Niederschlag, jedoch stellt sich nach einiger Zeit ein solcher ein, der aber nichts anderes ist als Chlorsilber. Mit Bleiacetat entsteht in der neutralen Lösung ein reichlicher weisser Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleiacetat löst. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keine Niederschläge, wenn man aber die damit versetzten Lösungen viele Tage stehen lässt, so entsteht ein Niederschlag, der zum Theil aus kohlensaurer Alkalierde besteht, bei Chlorbaryum aber auch mit den feinen Nadeln des oxycitraconsauren Baryums durchsetzt ist. Im Allge-

Digitized by Google

meinen kann ich diesen Bemerkungen noch beifügen, dass die durch die Gegenwart von Basen bewirkte Zersetzung der Hydrochloroxycitraconsäure einer sehr vollständigen Entchlorung derselben entspricht, so dass, wie bereits bei Mittheilung der analytischen Daten erwähnt, ein Kochen der neutralisirten Lösung genügt, um das Chlor vollständig durch Silbernitrat ausfällbar zu machen.

Diese Zersetzung der Salze näher zu studiren, sah ich mich schon durch die interessanten Ergebnisse veranlasst, die ich bei Monochlorcitramalsäure erzielte und wie dort theilte ich diese Untersuchung ab in zwei Theile, je nachdem ich die neutralen Salze zersetzte oder die Zersetzung bei Gegenwart überschüssiger Basen vornahm. Vorzüglich bediente ich mich für beide Fälle des Barytsalzes, wodurch ich verhältnissmässig schnell Aufklärung fand.

Durch Neutralisiren einer Lösung von Hydrochloroxycitraconsäure mit Barytwasser erhält man eine vollkommen klare Lösung, die sich aber beim Kochen allmählich trübt und schliesslich reichliche Mengen von kohlensaurem Baryt enthält, während Kohlensäure mit einer flüchtigen, unangenehm riechenden Substanz entweicht. Filtrirt man vom kohlensauren Baryt ab und dampft ein, so erhält man eine Krystallisation, die aus nichts anderem besteht, als Chlorbaryum und oxycitraconsaurem Baryum, welches letztere Salz in den charakteristischen Nadeln auftritt.

Anders ist das Verhalten der Hydrochloroxycitraconsäure, wenn ihre Zersetzung bei Gegenwart überschüssiger Basen erfolgt; jedoch ist der Verlauf dann ein besonders einfacher, indem die Producte nur Chlorbaryum und oxycitraconsaures Baryum sind. Die Flüssigkeit bleibt also beim Kochen nahezu klar und gibt nach Entfernung des überschüssigen Barythydrates beim Eindampfen die nadelförmigen Krystallisationen des genannten Baryumsalzes.

Letzteres wurde lufttrocken gemacht und durch Wasser- und Baryumbestimmung identificirt.

Digitized by Google

0,342 Grm. gaben beim Erhitzen auf 100° 0,070 Grm. Wasser oder 20,46%; berechnet 20,39%.

0,272 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,223 Grm. $BaSO_4$, somit 48,21% Baryum; berechnet 48,75%.

Diese Zersetzung erfolgt ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur binnen wenigen Stunden. Wenn man in einem Kolben die Hydrochloroxycitraconsäure mit Barythydrat übersättigt, so wird man in 2—3 Stunden die Wände des Kolbens ganz überzogen finden mit den feinen Krystallisationen des oxycitraconsauren Baryums.

Dass die Hydrochloroxycitraconsäure durch Natriumamalgam leicht in Citramalsäure umgewandelt wird, davon überzeugte ich mich durch wiederholte Versuche, wobei ich auch die Citramalsäure isolirte und auf ihren Schmelzpunkt untersuchte. Eine Silberbestimmung im Silbersalze wurde vorgenommen mit:

0,3975 Grm., welche gaben 0,2345 Grm. Silber oder 58,99%; berechnet sind 59,66%.

Weiterhin erhielt ich durch Destillation der Säure Citraconsäure und stellte auch das Bleisalz dar, dessen eigenthümliche Lösungsverhältnisse ebenfalls für Citramalsäure sprachen.

Von grösserem Interesse schien mir das Studium der Zersetzung, welche Hydrochloroxycitraconsäure durch Destillation erleidet. Das Ergebniss dieser Untersuchung ist nun ein so bemerkenswerthes, dass es besonders ausführlich besprochen werden soll. Die Ergebnisse von Vorversuchen waren die folgenden: Die Hydrochloroxycitraconsäure geräth nach dem Schmelzen in siedende Bewegung und kann, wobei sie sich grösstentheils zersetzt, bis auf minimale kohlige Rückstände abdestillirt werden. Dabei entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure und bildet sich ein öliges Destillat, welches bei längerem Stehen einige Krystalle ausscheidet. Diese sind nun an der Krystallform leicht als unveränderte Hydrochloroxycitraconsäure zu erkennen, wozu die Bestimmung des entsprechenden Schmelzpunktes als weiterer Beweis genommen wurde. Als die Salzsäure sich vollständig verflüchtigt hatte, zeigte das

Digitized by Google

ölige Destillat einen Geruch, der sehr an Essigsäure erinnerte, so dass die Bildung von niedrigeren Kohlenstoffverbindungen wahrscheinlich wurde, und nun auch Bedacht genommen werden musste auf gasförmige Producte. Zu diesem Zwecke wurde der Destillationsapparat in folgender Weise zusammengestellt. Die Retorte mit der zu destillirenden Säure wurde luftdicht an einen Liebig'schen Kühler angefügt, an welchen sich eine zweihalsige Vorlage anschloss, die durch den engeren Tubulus in Verbindung gebracht war mit zwei Mitscherlich'schen Kaliapparaten, deren erster mit klarem Barytwasser, der zweite hingegen mit concentrirter Kalilauge gefüllt war.

Als nun die Destillation in Gang gesetz wurde, traten in den mit Barytwasser gefüllten Apparat Gasblasen ein, welche sofort eine Trübung erzeugten; bald verschwand dieselbe in der ersten Kugel, trat in den folgenden auf und verschwand dann auch in diesen, so dass die Absorption saurer Gase nun nur mehr in der Kalilauge des zweiten Apparates erfolgen konnte. Dieser Vorgang im ersten Apparat lässt sich nun nur so erklären, dass gleichzeitig Kohlensäure und Salzsäure eindrangen; welch' letztere nach und nach die erstere verdrängte und der Kalilauge zuführte. Den mit Kali gefüllten Apparat durchdrangen continuirlich, als längst alle Luft aus dem Apparate verdrängt sein musste, Gasblasen, die ich durch Anfügung eines in eine Spitze ausgezogenen Glasrohres mit einer Flamme in Berührung bringen konnte. Dabei entzündete sich dieses indifferente Gas und brannte mit schön blauer Flamme. Dieses Gas wurde hierauf in Röhren gesammelt und beim Entzünden desselben in einer der Röhren überzeugte ich mich, dass das Gas von hohem specifischen Gewichte sei, was, zusammengehalten mit den andern Beobachtungen, die Vermuthung erweckte, dass dieses Gas Kohlenoxyd sei. War es in der That Kohlenoxyd, so konnte dies schnell bewiesen werden, indem ich die von E. Ludwig (Ann. Chem. Pharm. **162**, 48) angegebene Umwandlungsweise von Kohlenoxyd in Kohlensäure durch mit Chromsäure getränkte Gypskugeln zur Anwendung brachte.

Digitized by Google

Der Erfolg entsprach ganz der Voraussetzung; ohne Volumveränderung war durch die Einwirkung der Chromsäure das Gas in Kohlensäure verwandelt, welche von Kalilauge absorbirt wurde, womit bewiesen ist, dass das Gas wirklich Kohlenoxyd sei.

Werden diese drei Zersetzungsproducte in Betracht gezogen, so ist die Vermuthung naheliegend, dass das vierte Product Propionsäure sei, denn:

$$C_5H_7ClO_5 = CO_2 + HCl + CO + C_3H_6O_2.$$

Damit war auch der an Essigsäure erinnernde Geruch des öligen Destillats leicht vereinbar und somit der Weg gegeben, der am schnellsten zur Lösung dieser Frage führen mochte. Zuerst versuchte ich durch fractionirte Destillation die vermeintliche Propionsäure zu reinigen, jedoch war der Erfolg ein wenig günstiger, wegen der geringen Mengen, die zur Destillation verwendet werden konnten; nichtsdestoweniger konnte doch festgestellt werden, dass die Hauptmasse des öligen Destillats zwischen 135° und 145° siedete.

Zweckmässiger erschien mir nun die Darstellung des Silbersalzes, welches, wenngleich seine äusseren Eigenschaften minder charakteristisch sind, durch seine quantitative Zusammensetzung Gewissheit verschaffen musste. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und sind die damit erhaltenen analytischen Resultate die folgenden:

I. 0,2555 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1525 Grm. Ag.
II. 0,3025 Grm. gaben desgleichen 0,1805 Grm. Ag.
III. 0,2255 Grm. gaben 0,1345 Grm. Ag.
IV. 0,4260 Grm. gaben 0,254 Grm. Ag.
V. 0,322 Grm. gaben 0,236 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O.
VI. 0,332 Grm. gaben 0,2395 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_3H_5AgO_2$		Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C_3	19,82	—	—	—	—	19,98	19,67
H_5	2,84	—	—	—	—	2,75	2,66
Ag	59,66	59,68	59,66	59,64	59,62	—	—
O_2	17,68	—	—	—	—	—	—
	100,00						

Digitized by Google

Es kann somit dieses Salz nur propionsaures Silber sein und ist die Richtigkeit des oben vermuthungsweise aufgestellten Schema's damit bewiesen. Diese Zersetzung der Hydrochloroxycitraconsäure ist nun günzlich verschieden von jener, welche Monochlorcitramalsäure bei der Destillation erleidet, wobei bekanntlich nach Untersuchungen des Professors Gottlieb Monochlorcitraconsäure entsteht, also der ursprüngliche Kohlenstoffkern erhalten bleibt.

Obwohl ich nun durch verschiedene Vorversuche noch andere beachtenswerthe Zersetzungen der Oxycitraconsäure eingeleitet hatte, die allem Anscheine nach zu günstigen Resultaten führen würden, z. B. die Destillation der Oxycitraconsäure, wobei sehr wenig Rückstand bleibt und ein kaum gefärbtes Destillat resultirt, oder die Einwirkung von Brom bei höherer Temperatur, wobei ein indifferentes bromhaltiges Oel unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht, so unterliess ich es doch, die Versuche mit der schwer zu beschaffenden Oxycitraconsäure fortzusetzen, welche durch die geschilderten Umsetzungen hinreichend charakterisirt sein dürfte, wenn wir die anderen, mit ihr in Beziehung stehenden Substanzen ihrer Constitution nach kennen, und ging daran, die Monochloritamalsäure jenen Einwirkungen zu unterziehen, welche für ihre beiden Isomeren bisher geschildert wurden.

II. Ueber Monochloritamalsäure und ihre Zersetzung durch Basen.

Dem Erfolge nach lässt sich auch bei diesen Zersetzungen die Unterscheidung von zweierlei Einwirkungen festhalten, welche stattfinden, je nachdem die Basen im Verhältnisse der einfachen Sättigung der Säure vorhanden sind oder die Menge der einwirkungsfähigen Basen dieses Verhältniss überschreitet.

Die erstere dieser beiden Reactionen war schon einmal Gegenstand des Studiums; jedoch schien mir die Wiederaufnahme desselben aus mehr als einem Grunde

Digitized by Google

berechtigt. Für's Erste war die angedeutete Arbeit in sofern unvollkommen, als darin die Zersetzungsproducte eines Körpers beschrieben sind, welcher noch nicht durch seine Reindarstellung als chemisches Individuum charakterisirt worden war, und fürs Zweite waren die Zersetzungsproducte dieses fraglichen Körpers nicht so scharf charakterisirt, dass ihre Eigenschaften nicht angezweifelt werden könnten. Die Untersuchung, auf welche sich das eben Gesagte bezieht, wurde von Wilm (Ann. Chem. Pharm. **141,** 28) ausgeführt, welcher nach der von Carius für Citraconsäure erfolgreich angewendeten Methode die Itaconsäure behandelte und durch zwei auf einander folgende Processe, deren erster aber nicht unzweifelhaft erkannt wurde, zur Itaweinsäure gelangte. Itaweinsäure wurde nun von Wilm als Isomere der Citraweinsäure erkannt und daraus zurückgeschlossen, dass das unbekannte Mittelglied eine Isomere der Monochlorcitramalsäure sein müsse. Hat es sich nun herausgestellt, dass der Zusammenhang zwischen Monochlorcitramalsäure und Citraweinsäure nicht vollkommen den Anschauungen von Carius entsprach, so war es um so mehr geboten, noch dunklere Verhältnisse zu prüfen und wo möglich zu klären.

Monochloritamalsäure, jene von Wilm theoretisch erkannte Säure, wurde seither von Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. **33,** 39) und von mir (Ber. d. Akad. d. W. zu Wien **66,** Abth. II, 454) isolirt und ihre Eigenschaften charakterisirt. Sie konnte nun als Material verwendet werden zur Eruirung ihres Zusammenhanges mit Itaweinsäure.

Dabei waren die Beobachtungen Wilm's unbedingt von hohem Werthe, da die besonders charakteristischen Salze der Itaweinsäure von ihm dargestellt wurden. Die von ihm wahrgenommene Schwerlöslichkeit des neutralen Kalksalzes konnte in erster Linie nützlich verwerthet werden, indem ich zur Zersetzung der Monochloritamalsäure, deren neutrales Kalksalz zu verwenden, hierdurch veranlasst war.

Gewogene Mengen Monochloritamalsäure wurden in Wasser gelöst und dem Molekulargewichte entsprechend

Digitized by Google

fein gepulverter, kohlensaurer Kalk zugesetzt. Nach vollkommener Auflösung des letzteren wurde die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Kochen mehrere Stunden lang fortgesetzt. Dass sich dabei alles Chlor in Form von Chlorcalcium abscheidet, beweist folgende Bestimmung:

0,4875 Grm. reiner Säure gaben 0,379 Grm. AgCl und 0,001 Grm. Ag, entsprechend 19,30%, berechnet 19,45% Chlor.

Die lange Zeit gekochte Lösung trübt sich und wird diese Trübung reichlicher, je mehr die Flüssigkeit concentrirt wird. Diese Trübung ist nun bewirkt durch die krystallinische Ausscheidung des Kalksalzes der Itaweinsäure. In analytischer Beziehung stellten sich bei diesem Kalksalze nach den Angaben von Wilm grosse Schwierigkeiten ein. Wilm lässt nach Mittheilung einiger wenig entsprechender Daten die Zusammensetzung dieses Salzes ziemlich unentschieden. Solche Schwierigkeiten beobachtete ich nun gleichfalls, jedoch gelang es mir, dieselben zu beseitigen. Das auf obige Art erhaltene Kalksalz wurde auf einem Filter gesammelt und anhaltend mit kochendem Wasser gewaschen, wobei ein anderes schwerlösliches Kalksalz, von dem bald die Rede sein soll, vollkommen ausgewaschen wurde.

Das gut gewaschene Salz wurde dann bei 100° getrocknet und gewogen. Fernerhin wurde die Gewichtsabnahme desselben beim Erhitzen auf 180° wiederholt sorgfältig beobachtet. Sie überstieg nie das Verhältniss, welches dem Vorhandensein von einem Molekül Wasser auf zwei Moleküle Salz entspricht. Dieses zwischen den bezeichneten Temperaturgrenzen flüchtige Krystallwasser haftet dem Salze sehr hartnäckig an und kann nur durch anhaltendes Erhitzen entfernt werden.

0,511 Grm. bei 100° getrocknet, verloren auf 180° erhitzt, 0,0215 Grm. Wasser, entsprechend 4,20%; während nach dem gegebenen Verhältnisse 4,26% sich berechnen.

An dieser Stelle möchte ich auf eine, mir nur durch vorläufige Mittheilung bekannte Arbeit hinweisen, in welcher Ronday (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. 24, 195) das von

Digitized by Google

ihm unternommene, vergleichende Studium der Itaweinsäure Wilm's und der Homoweinsäure Kekulé's (Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. 1, 346) ankündigt und mehrere Beweise beibringt für die Identität der beiden genannten Säuren. Bezüglich der Kalksalze jedoch, welche hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen sollen, fand er für das Kalksalz der Homoweinsäure einen anderen Krystallwassergehalt als Wilm für Itaweinsäure. Letzterer berechnet aus seinen Analysen einen Krystallwassergehalt von $^3/_4$ Molekülen auf ein Molekül Salz, während Ronday durch wiederholt übereinstimmende Wasserbestimmungen mit homoweinsaurem Calcium für dieses Salz zur Formel gelangt: $C_5H_6CaO_6 + {}^1/_2H_2O$ entsprechend einem Gehalte von 4,26 % Wasser. Wie man sieht, hat dieses Salz mithin die gleiche Zusammensetzung mit dem von mir dargestellten, itaweinsauren Calcium und ist dadurch für die kaum fragliche Uebereinstimmung von Homo- und Itaweinsäure ein neuer Beweis gegeben.

Das bei 180° getrocknete Salz ist wasserfrei und entspricht vollkommen der theoretischen Zusammensetzung. Was jedoch die Kohlenstoffbestimmungen anbelangt, so erhielt ich nur gute Resultate, wenn ich nach der Methode vorging, die Wislicenus (Ann. Chem. Pharm. 149, 211) für schwer verbrennliche Salze beschrieb.

I. 0,3575 Grm., bei 180° getrocknet, gaben hierbei 0,100 Grm. H_2O und 0,387 Grm. CO_2.
II. 0,370 Grm. gaben 0,250 Grm. $CaSO_4$.
III. 0,4725 Grm. gaben 0,3155 Grm. $CaSO_4$.
IV. 0,558 Grm. gaben 0,3755 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_6CaO_6$		Gefunden			
		I	II	III	IV
C_4	29,70	29,52	—	—	—
H_6	2,97	3,10	—	—	—
Ca	19,80	—	19,87	19,64	19,79
O_6	47,53	—	—	—	—
	100,00				

Aus diesem Kalksalze stellte ich durch Auflösen in Salpetersäure, Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz

Digitized by Google

von Bleinitrat das schöne, krystallisirte Bleisalz dar, welches in Täfelchen erhalten wurde von 1 Millim. Seitenlänge. Dieses Salz wurde von Wilm bei 100° getrocknet und dann analysirt, wobei es sehr gut zutreffende Zahlen lieferte, so dass aus dem Bleisalze die Itaweinsäure am unzweifelhaftesten erkannt werden konnte. Es war nun nicht werthlos, den Wassergehalt dieses Bleisalzes zu bestimmen, dessen Feststellung Wilm übergangen hatte.

Zwei Bestimmungen ergaben Folgendes:

I. 1,007 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen auf 100° 0,052 Grm. Wasser ab, entsprechend 5,16%.

II. 1,0105 Grm. desgleichen gaben diesfalls 0,050 Grm. Wasserverlust, entsprechend 4,94% Wasser.

Diese Bestimmungen ergeben somit für das krystallisirte Bleisalz die Formel $C_5H_6PbO_6 + H_2O$, welche Formel 4,65% Wasser verlangt.

Die Ausbeuten an itaweinsaurem Kalk schienen, da die Menge der zersetzten Monochloritamalsäure genau bekannt war, als verhältnissmässig sehr gering. Eine grosse Menge der Säure musste entweder eine andere Säure gegeben haben von gleichem Kohlenstoffkern oder war dieser Kohlenstoffkern zerfallen. Für letztere Annahme war wenig Grund vorhanden, denn das Entweichen von Kohlensäure oder anderen flüchtigen Zerfallsproducten konnte nicht beobachtet werden, ebensowenig aber die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. Hingegen stellten sich bald entscheidende Thatsachen als beweisend für die erstere Annahme ein. Das Filtrat vom itaweinsauren Kalk wurde sehr weit eingeengt und erkalten gelassen. Ueber Nacht war dann eine reichliche Ausscheidung rhomboëdrischer Krystalle gebildet, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich waren und so von der fast nur mehr Chlorcalcium enthaltenden Mutterlauge befreit werden konnten. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, wurden die Krystalle ganz farblos und besonders schön erhalten, so dass sie ohne weiteres zur Analyse verwendbar waren.

Bei 100° getrocknet hatten die Krystalle nichts von ihrer Durchsichtigkeit eingebüsst, hatten also noch kein Krystallwasser verloren. Hingegen trat beim Erhitzen auf

Digitized by Google

180° ein für mehrere Bestimmungen gleich bleibender Gewichtsverlust ein. Das bei 180° getrocknete Salz gab nach dem Auflösen in heissem Wasser wieder die ursprünglichen Krystalle.

I. 0,4500 Grm. gaben beim Erhitzen auf 180° 0,0435 Grm. Wasser ab, entsprechend 9,66%.
II. 0,9925 Grm. gaben desgleichen 0,099 Grm. Wasserverlust, entsprechend 9,97%.
III. 0,475 Grm. gaben einen Wasserverlust von 0,047 Grm., entsprechend 9,89%.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben folgende Daten:

I. 0,323 Grm. gaben 0,113 Grm. H_2O und 0,389 Grm. CO_2.
II. 0,330 Grm. gaben 0,0915 Grm. $CaCO_3$.
III. 0,475 Grm. gaben 0,176 Grm. $CaSO_4$.

Diese Zahlen führen nun zur Formel eines sauren Kalksalzes einer Säure von gleicher Zusammensetzung mit Oxycitraconsäure und Oxyitaconsäure mit einem Molekül Krystallwasser.

Berechnet für $C_5H_5CaO_5+H_2O$		Gefunden		
		I	II	III
C_5	32,78	32,84	—	—
H_7	3,83	3,87	—	—
Ca	10,93	—	11,09	10,93
O_6	52,46	—	—	—
	100,00			

Der Wassergehalt, welcher theoretisch 9,83% beträgt, wurde durch die obigen Bestimmungen sehr gut übereinstimmend gefunden.

Eine Calciumbestimmung mit dem bei 180° getrockneten Salze ergab den für das wasserfreie Salz berechneten Calciumgehalt.

0,3245 Grm. dieses Salzes gaben 0,1335 Grm. $CaSO_4$, woraus sich 12,11% Calcium berechnen, während die Theorie 12,10% erfordert.

Da dieses Salz somit theoretisch übereinstimmt mit dem sauren Calciumsalze zweier isomerer Säuren, nämlich der Oxycitra- und Oxyitaconsäure, so stellte ich nun sofort einen vergleichenden Versuch an mit dem der letzteren

Digitized by Google

Säure entsprechenden Kalksalze. Ziemlich reine Oxyitaconsäure gewann ich mittelst einer Darstellungsmethode, welche auf die von Meilly (Ann. Chem. Pharm **171**, 166) untersuchte Zersetzung der aconsauren Salze durch Basen gegründet ist und als eine Vereinfachung der Meilly'schen Methode, Oxyitaconsäure darzustellen, betrachtet werden kann. In bekannter Weise erzeugte ich aconsaures Natron, zu dessen erwärmter Lösung ich eine Menge Barytwassers hinzufügte, dessen Baryummenge dem im aconsauren Salze enthaltenen Natrium aequivalent war. Sofort entstand eine reichliche Ausscheidung von oxyitaconsaurem Baryum, welche sich beim Kochen noch vermehrte. Nun wurde die berechnete Menge erforderlicher Salzsäure zugesetzt, eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen.

Die aus dem Aether erhaltene Säure wurde nun mit Kalkcarbonat zur Hälfte abgesättigt und hierauf die andere Hälfte der Säure zugesetzt, worauf die ganze Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum eingedampft wurde. Dabei entstanden aber nicht die erwarteten Krystalle des Kalksalzes, sondern ein dicker Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es war also dadurch bewiesen, dass das Kalksalz nicht das saure Salz der Oxyitaconsäure sein könne. Ebensowenig konnte es aber das der Oxycitraconsäure entsprechende Salz sein, denn die aus dem Kalksalze abgeschiedene Säure konnte ich bisher nicht krystallinisch erhalten, während Oxycitraconsäure so leicht krystallisirt.

Was ich früher kaum für fraglich hielt, nämlich dass das Kalksalz ein saures Salz sei, schien mir nun erst des Beweises bedürftig, da wir bereits von den Derivaten der Itaconsäure zwei kennen, welche, von zwei basischen Mutter-substanzen abstammend, einbasische Säuren sind, und zwar die Aconsäure und Paraconsäure. Da das Lackmuspapier durch die Säure nur schwach geröthet wurde, bedurfte es eines schärferen Beweismittels, um eventuell nachzuweisen, dass das Kalksalz wirklich einer zweibasischen Säure angehöre. Desshalb löste ich ziemlich viel des Kalksalzes in heissem Wasser und als dieses erkaltet war, setzte ich

Digitized by Google

Lackmustinctur hinzu, worauf ich zur schwach gerötheten Flüssigkeit tropfenweise Kalkwasser zufügte. Wenige Tropfen färbten den Lackmus schon ganz entschieden blau, so dass kein Zweifel sein kann, dass das Salz schon neutral sei. Es gehört mithin einer Säure an, welche einbasisch ist und mit Oxycitraconsäure und Oxyitaconsäure gleiche Zusammensetzung hat. Wenn ich ihr den Namen Oxyparaconsäure gebe, so dürften ihre Beziehungen zu den in diese Gruppe gehörigen Säuren am besten bezeichnet sein. Durch Zusatz von Salzsäure zum Kalksalze schied ich die Säure aus, indem ich die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelte, worin sie sich löst, wenngleich nur immer in geringen Mengen. Aus Aether wurde sie als dickflüssige Substanz abgeschieden, welche, wenn sie überhaupt krystallisirt, zum mindesten ebenso schwer krystallisirt zu erhalten sein dürfte, wie Citra- und Itaweinsäure. Die Lösung des Kalksalzes gibt auf Zusatz von Blei-, Kupfer-, Baryum- und Silbersalzen keine Niederschläge und macht Eisenoxyd durch Ammoniak unfällbar. Auf diese wenigen Mittheilungen über diese neue Säure muss ich mich für jetzt beschränken, behalte mir jedoch vor, das eingehendere Studium der Säure demnächst auszuführen.

Hier sei nur noch einer Reaction der Oxyparaconsäure Erwähnung gethan, welche die Natur dieser Säure in sehr einfacher Weise erkennen lässt.

Ich theile hier gleich das Resultat eines quantitativ ausgeführten Versuches mit, welcher in ausserordentlich kurzer Zeit den Verlauf der durchgeführten Einwirkung vollkommen klar erkennen liess.

In einem geräumigen Kolben wurden 0,5625 Grm. des Kalksalzes, bei 100° getrocknet, gelöst. Für dieses Salz berechnet sich ein Gehalt an Calcium von 0,06148 Grm. Es wurden hierauf 67 Cc. Kalkwasser zugesetzt, wovon 1 Cc. 0,00092 Grm. Calcium enthielt, somit so viel Kalkhydrat hinzugefügt, als 0,06164 Grm. Calcium entspricht. Diese Flüssigkeit wurde nun eine Stunde lang gekocht, wobei sich ein schwer lösliches, krystallinisches Kalksalz ausschied. Es wurde nun die Reaction der Flüssigkeit

Digitized by Google

untersucht und nahezu neutral gefunden, denn einige Tropfen sehr verdünnter Salzsäure (1 Cc. = 0,006 Grm. Na_2CO_3) genügten, um die zugesetzte Lackmustinctur zu röthen. Aus dem Salze der einbasischen Säure war mithin ein neutrales Salz einer zweibasischen Säure entstanden und diese ist nun nichts Anderes als Itaweinsäure.

$$\underbrace{C_5H_5\overset{I}{C}aO_5}_{\text{Oxyparacons. Calcium}} + \overset{I}{C}aHO = \underbrace{C_5H_6\overset{II}{C}aO_6}_{\text{Itaweinsaures Calcium.}}$$

An dieser Stelle möchte ich die zwei ganz analog verlaufenden Entstehungsprocesse von Oxyitaconsäure und Itamalsäure ins Gedächtniss bringen.

Nach Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. **24**, 34) geben die paraconsauren Salze durch Kochen mit Wasser und um so leichter bei Gegenwart von Basen itamalsaure Salze. Man könnte somit, um die Analogie besser hervortreten zu lassen, schreiben:

$$\underbrace{C_5H_5\overset{I}{C}aO_4}_{\text{Paraconsaures Calcium}} + \overset{I}{C}aHO = \underbrace{C_5H_6\overset{II}{C}aO_5}_{\text{Itamalsaures Calcium}}$$

und ebenso für die Umwandlung der Aconsäure in Oxyitaconsäure:

$$\underbrace{C_5H_3\overset{I}{C}aO_4}_{\text{Aconsaures Calcium}} + \overset{I}{C}aHO = \underbrace{C_5H_4\overset{II}{C}aO_5}_{\text{Oxyitaconsaures Calcium.}}$$

Dass das, wie oben beschrieben, erhaltene Salz wirklich ein itaweinsaures sei, beweisen schon seine Schwerlöslichkeit und die Umstände seiner Ausscheidung, noch mehr aber das aus demselben gewonnene Bleisalz, dessen Krystallform, Wasser- und Bleigehalt gleich sind mit jenen des itaweinsauren Bleies.

0,591 Grm. gaben, auf 100° erwärmt, 0,028 Grm. Wasser ab, entsprechend 4,74 %; berechnet für $C_5H_6PbO_6 + H_2O$ sind 4,65 % Wasser.

0,563 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben dann 0,458 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 55,57 % Blei,

Digitized by Google

während die Berechnung 56,14 % verlangt. Dass die Bestimmung des Bleies zu niedrig ausfiel, dazu trug vor Allem der Umstand bei, dass dieses Salz kleine Mengen von Lackmusfarbstoff eingeschlossen enthielt.

Durch die Auffindung der Oxyparaconsäure, beim Zerfall der Monochloritamalsäure, durch Kochen, ist man nun im Stande, manche damit in Verbindung stehende Erscheinungen zu erklären, die früher nicht zu deuten waren.

So hatte ich z. B. wiederholt quantitativ diese Zersetzung verfolgt. Dabei wurde durch das Kochen die Flüssigkeit wohl sauer, aber zum Zurücktitriren auf die Neutralisation erreichte die dazu verbrauchte Menge von Basen nie den achten Theil der im neutralen Salze vorhandenen Menge von Basis, während die vorausgesetzte Bildung eines sauren Salzes den Verbrauch einer der Hälfte des im Salze vorhandenen Metalles entsprechenden Menge von Basis bedingt hätte.

Diesem kleinen Theile scheint die gebildete Menge von itaweinsaurem Salze zu entsprechen und alles Uebrige scheint oxyparaconsaures Salz geworden zu sein.

Das Schema, welches Wilm für diese Umsetzung dem, auch unrichtigen, Carius'schen für Monochlorcitramalsäure nachgebildet hat, ist somit nicht der richtige Ausdruck der Thatsachen.

Es ist also nicht:

$$\underbrace{C_5H_5\overset{II}{Ca}ClO_5}_{\text{Monochloritamals. Calcium}} + H_2O = \overset{I}{Ca}Cl + \underbrace{C_5H_7\overset{I}{Ca}O_6}_{\text{Saur. itaweinsaures Calcium}}$$

sondern es hat vielmehr das Umsetzungschema folgende Gestalt:

$$\underbrace{C_5H_5\overset{II}{Ca}ClO_5}_{\text{Monochloritamals. Calcium}} = \overset{I}{Ca}Cl + \underbrace{C_5H_5\overset{I}{Ca}O_5}_{\text{Oxyparacons. Calcium.}}$$

Es ist fernerhin leicht einzusehen dass das, was Wilm für Itaweinsäure hielt, ein Gemisch dieser Säure war mit Oxyparaconsäure und dadurch erklärt sich auch die eigen-

Digitized by Google

thümliche Mittheilung, die Wilm bezüglich des Baryumsalzes gibt, dessen Baryummenge er in einer Bestimmung zu 37,5 % fand, was er mit der sehr unwahrscheinlichen Annahme, dass sich ein saures Salz gebildet habe, erklären wollte. Als er das Baryumsalz darstellte, indem er zur Säure überschüssiges Barytwasser zusetzte, war der Erfolg, wie leicht erklärlich, ein vollkommen günstiger, weil, je länger das Barythydrat einwirkte, desto mehr itaweinsaures Baryum entstand durch die Einwirkung des überschüssigen Barythydrats, welche, wenn gleich langsamer, doch auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Das Bleisalz konnte leicht rein erhalten werden, weil der günstige Umstand besteht, dass das oxyparaconsaure Blei ein leicht löslicher Körper ist und somit vom itaweinsauren Blei gut getrennt werden konnte. Beim Silbersalze ist es am auffallendsten ersichtlich, dass oxyparaconsaures Silber beigemischt sein musste, denn dies zeigen die beiden von Wilm publicirten Analysen desselben durch den zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ganz deutlich.

An die Beschreibung der itaweinsauren Salze schliesst Wilm die Schilderung einer neuen Säure an, die er aus Itaweinsäure erhielt durch Destillation und als Brenzitatraubensäure beschreibt. Abgesehen nun davon, dass die analytischen Daten nicht tadellos zu nennen sind, ist auch in Betracht zu ziehen, dass das Material, aus dem die Brenzitatraubensäure entstand, keine reine Substanz war, und dass es zunächst unentschieden ist, ob die Brenzitatraubensäure, falls sie überhaupt besteht, aus Oxyparaconsäure oder aus Itaweinsäure entsteht. Die Wiederaufnahme des Studiums dieser Reaction ist deshalb jedenfalls gerechtfertigt und werde ich diese Untersuchung demnächst beginnen.

Die Zersetzung der Monochloritamalsäure durch einen grossen Ueberschuss an Basis ergab als Resultat die Bildung von Oxycitraconsäure. Die Art und Weise zu be-

Digitized by Google

schreiben, wie ich diese Einwirkung in Gang setzte, kann mir erspart bleiben, weil ich hier genau so vorging wie bei Monochlorcitramalsäure.

Ich wendete wie dort Barytwasser an und konnte wenige Minuten nach Beginnen des Kochens schon reichliche Ausscheidungen von oxyitaconsaurem Baryum beobachten. Ein Theil davon wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 160° getrocknet.

0,427 Grm. gaben dann 0,301 Grm. $BaCO_3$, entsprechend 49,01%, während 48,75% berechnet sind.

Um weitere Beweise für die Bildung von Oxyitaconsäure zu sammeln, schien mir die Untersuchung der Salze derselben, die noch sehr mangelhaft gekannt sind, weniger geeignet, als der Nachweis der Entstehung der Zerfallsproducte von Oxyitaconsäure durch Basen, welche wir durch die Arbeit von Meilly (Ann. Chem. Pharm. **171**, 166) kennen lernten.

Es wurde deshalb bei Zersetzung der Monochloritamalsäure durch Barythydrat für einen grossen Ueberschuss des letzteren gesorgt und das Kochen der Flüssigkeit besonders lange fortgesetzt. Dabei nahm die Menge des entstandenen oxyitaconsauren Baryums wieder beträchtlich ab. Es wurde dann die Flüssigkeit filtrirt und so lange Schwefelsäure zugesetzt, als noch reichlich ein Niederschlag entstand. Wegen der vorhandenen, aus Monochloritamalsäure entstandenen Salzsäure wurde es vermieden, alles Baryum auszufällen, um die Salzsäure gebunden zu erhalten, die leicht beim darauf folgenden Abdestilliren der Flüssigkeit, die im Destillat zu hoffende Ameisensäure verunreinigt hätte.

Die nun vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung gab in der That ein saures Destillat, welches mit kohlensaurem Blei abgesättigt, filtrirt und zur Trockne eingedampft wurde, wobei sich ein nadelförmiges Bleisalz ausschied, welches den Bleigehalt des ameisensauren Bleies zeigte.

0,105 Grm. desselben gaben 0,106 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 68,96%; berechnet 69,62%.

Digitized by Google

Dieses Bleisalz, mit Silbernitrat gekocht, bewirkte die Reduction des Silbersalzes sofort. Nachdem nun die Bildung von Ameisensäure bewiesen war, war der Nachweis der entstandenen Bernsteinsäure auch nicht schwer zu führen. Die von der Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit gab beim Eindampfen zur Trockne einen krystallinischen Rückstand, von dem eine kleine Menge in einem Röhrchen erhitzt wurde, wobei sofort ein Sublimat von wasserfreier Bernsteinsäure sich bildete. Zum Ueberfluss wurde die Bernsteinsäure dann noch durch die zum Husten reizenden Dämpfe und durch die Reaction gegen Eisenoxydsalze unzweifelhaft nachgewiesen.

Die Entstehung der Oxyitaconsäure bei dieser Reaction kann somit nicht mehr angezweifelt werden und sie erscheint besonders interessant deshalb, weil sie, wie so viele andere Reactionen, parallel verläuft mit jener der von Citraconsäure abstammenden Isomeren. Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. **33**, 50) konnte, wenn auch nicht vollkommen sicher, das Entstehen der Oxyitaconsäure aus Itabibrombrenzweinsäure nachweisen und nun ist durch meine Versuche ihre Bildung aus Monochloritamalsäure festgestellt, während ganz analog die Oxycitraconsäure aus Citradibrombrenzweinsäure sowohl als auch aus Monochlorcitramalsäure gebildet werden kann.

Nach Abschluss dieser Versuche ging ich daran, die Einwirkung der Hitze auf Monochloritamalsäure zu studiren.

Bei der Destillation der Monochloritamalsäure stellten sich aber bald ähnliche Schwierigkeiten ein, wie sie von Swarts angetroffen wurden, als er die Itabibrombrenzweinsäure der Destillation unterwarf. Wenn ziemlich grosse Mengen von Monochloritamalsäure in einer Retorte erhitzt wurden, bestand das Destillat immer nur aus wenigen Tropfen, während die Hauptmenge der Säure in der Retorte in eine kohlige Masse sich verwandelt hatte unter

Digitized by Google

Entweichen von Salzsäuredämpfen und die Schleimhäute der Augen in hohem Grade afficirenden, flüchtigen Substanzen.

Ich versuchte auch die Destillation im luftverdünnten Raume; da jedoch die Bunsen'sche Pumpe, die mir zur Verfügung stand, nur eine geringe Luftverdünnung zuliess, konnte ich damit auch nicht den gewünschten Erfolg erzielen. Das günstigste Resultat erhielt ich noch durch Destillation der Säure in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein Gasleitungsrohr geführt war, welches gestattete, auf die Oberfläche der geschmolzenen Monochloritamalsäure einen raschen Kohlensäurestrom zu führen. Hierbei erhielt ich ein fast ungefärbtes Destillat, worin Kryställchen einer schwer löslichen Säure schwammen, welche von der einschliessenden Flüssigkeit zu trennen mir jedoch nicht gelang.

Es liegt jedoch die Vermuthung nahe, dass diese Krystalle Monochloritaconsäure waren, welche Säure sich nach Swarts durch geringe Löslichkeit auszeichnet.

Bei Benutzung einer gut wirkenden Luftpumpe dürfte es gewiss gelingen, für die Untersuchung ausreichende Mengen dieser Krystalle zu erhalten, was mir nicht gelingen konnte, trotzdem ich grosse Mengen von Material diesem Versuche opferte.

Bei dem Umstande, als der Vergleich dieser Reaction mit der gleichen Reaction der beiden Isomeren sehr wünschenswerth gewesen wäre, erscheint mir das Misslingen dieses Versuches besonders bedauernswerth.

III. Beiträge zur Kenntniss der Mesaconsäure.

Von den drei isomeren Brenzcitronensäuren wurde bisher Mesaconsäure am seltensten in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, obwohl gerade diese Säure zu studiren am anregendsten erscheint, weil eben ihre Natur am wenigsten erforscht ist, und wo über die Constitution der beiden anderen Säuren schon vielseitig begründete

Digitized by Google

Anschauungen aufgestellt wurden, für Mesaconsäure noch keinerlei Anhaltspunkte gefunden werden konnten, die ihren Zusammenhang mit den Isomeren zu beleuchten im Stande wären. Indem ich hier die Ansicht ausspreche, dass die Ursache, welche Viele veranlasst haben mag, von der Untersuchung dieser Säure abzustehen, darin liegen mag, dass unrichtige Vorstellungen über die mit der Darstellung grösserer Mengen von Mesaconsäure verbundenen Schwierigkeiten sehr verbreitet sind, glaube ich hierfür in der That den schwer wiegendsten Grund gefunden zu haben und für die Richtigkeit dieser Ansicht im Verlaufe dieser Abhandlung manchen Beweis bringen zu können.

Man kennt bis jetzt hauptsächlich zwei Methoden, Mesaconsäure darzustellen, und zwar die ältere, von Gottlieb (Ann. Chem. Pharm. 77, 268) herrührend, auf der Einwirkung verdünnter Salpetersäure beruhend, und eine neuere von Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. 21, 548) beschriebene, welche die Einwirkung rauchender Salzsäure auf Citraconsäure voraussetzt. Von diesen beiden Methoden, wenn beide gleiche Ausbeute geben, erscheint die erstere immerhin als die bequemer auszuführende, weil die Einwirkung in offenen Gefässen stattfindet, während bei der zweiten das umständliche Arbeiten mit zugeschmolzenem Glasrohre und mit rauchender Salzsäure nothwendig ist. Die Methode, der ich mich ausschliesslich bediente, war die erstere und gewann ich binnen sehr kurzer Zeit, indem ich nur unwesentliche Aenderungen der älteren Angabe einführte, so bedeutende Mengen dieser Säure, dass ich den Werth dieser Darstellungsmethode nicht besser charakterisiren kann, als indem ich die Ansicht ausspreche, dass aus gleichen Mengen Citraconsäure in einer gewissen Zeit mehr reine Mesaconsäure dargestellt werden kann, als Itaconsäure nach den besten Darstellungsmethoden. Die andere Darstellung von Mesaconsäure dürfte nun kaum rascher ausführbar sein als die Darstellung von Itaconsäure, und da sie von Swarts besonders deshalb empfohlen wird, weil sie die Unsicherheiten des Verfahrens mit Salpetersäure ausschliesst, bin ich veranlasst,

Digitized by Google

ihren grösseren Werth sehr zu bezweifeln, nachdem die erwähnten Unsicherheiten durchaus nicht bestehen. Wenn man die von Gottlieb angegebene Verdünnung der Salpetersäure festhält, so kann man einer reichen Ausbeute an leicht zu reinigender Mesaconsäure sicher sein. Im hohen Grade überraschend erscheint mir deshalb eine Mittheilung Aarland's (dies. Journ. [2] **6**, 263), welcher über die Darstellung der Mesaconsäure Folgendes sagt: „Mesaconsäure soll erhalten werden, wenn Citraconsäure mit Salpetersäure längere Zeit gekocht wird. Beim Erkalten soll sich dann die ziemlich schwer lösliche Mesaconsäure in porzellanartigen Massen ausscheiden. Ich versuchte dies auf die verschiedenste Art und Weise, ohne jedoch zum gewünschten Ziele zu gelangen". Erklärlich erscheint mir diese Mittheilung nur durch die Vermuthung, dass Aarland in die bezügliche, bereits citirte Originalabhandlung Gottlieb's nicht Einsicht genommen habe, worin die für die Bildung von Mesaconsäure günstigen Bedingungen in hinreichender Ausführlichkeit mitgetheilt sind. Bei Ausserachtlassung der richtigen Verdünnung der Salpetersäure kann die Bildung der Mesaconsäure leicht gänzlich misslingen oder Mesaconsäure entstehen, die von beigemengten Nitrokörpern nur schwer gereinigt werden kann.

Da die aus neuester Zeit herrührenden Schmelzpunktbestimmungen, welche mit Mesaconsäure gemacht wurden, die nach Swarts' Methode gewonnen wurde, nahezu um 7° differiren von der älteren Angabe Gottlieb's, so nahm ich eine Schmelzpunktbestimmung vor mit Mesaconsäure, welche mittelst Salpetersäure dargestellt wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser lag der Schmelzpunkt derselben constant bei 202°, so dass die Schmelzpunktangabe Gottlieb's nur auf die Anwendung eines ungenauen Thermometers zurückgeführt werden kann, und die nach dieser älteren Methode dargestellte Mesaconsäure denselben Schmelzpunkt zeigt, wie die nach Swarts dargestellte, für welche Aarland (dies. Journ. [2] **6**, 264) und Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. **36**, 65)

Digitized by Google

diesen nahezu übereinstimmend zu 200,5°, respective 202° fanden.

Einwirkung von Chlor auf Mesaconsäure.

Während die durch die Einwirkung von Brom auf Mesaconsäure entstehende, von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Band 2, 100) entdeckte Mesabibrombrenzweinsäure noch zu wenig gekannt ist, um eine stricte Unterscheidung derselben von ihren Isomeren möglich zu machen, ist die Einwirkung von Chlor auf Mesaconsäure bisher gar nicht zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden.

Ich stellte mir nun diese Aufgabe, und ging dabei in ähnlicher Weise vor, wie es für die beiden, in dieser Beziehung wohl untersuchten Isomeren bisher am zweckmässigsten sich erwies. Die, wie oben erwähnt, dargestellte Mesaconsäure wurde in Wasser aufgeschlämmt, in Woulff'sche Flaschen gebracht und nun anhaltend Chlor eingeleitet. Dabei war ein stetes Abnehmen der ungelösten Mengen von Mesaconsäure wahrzunehmen und nach zweitägigem Einleiten war die Flüssigkeit klar geworden und von überschüssigem Chlor bald darauf intensiv gefärbt. Der Inhalt der Flaschen wurde auf dem Wasserbad concentrirt, wobei zuerst das überschüssige Chlor entwich, und bei zunehmender Concentration traten Dämpfe von Salzsäure auf. Die Flüssigkeit wurde bis zur Syrupdicke eingedampft und mehrere Tage stehen gelassen; jedoch trat keine Krystallisation ein. Bei Beobachtung dieses Verhaltens war es mir wahrscheinlich geworden, dass der Vorgang folgenden Verlauf genommen habe. Mesaconsäure habe zwei Atome Chlor aufgenommen und entweder eine neue Mesadichlorbrenzweinsäure gebildet, oder es war dieses Product übereinstimmend mit einem der von Swarts aufgefundenen, deren Isolirung leider noch nicht gelang. Dieses Product kann nun beim Erhitzen und Eindampfen eine Umsetzung in dem Sinne erfahren haben, dass ein Chloratom austrat, so wie es für Citra- und Itaconsäure

Digitized by Google

nachgewiesen ist. Ob nun die so entstandene Säure nicht vielleicht eine der bereits bekannten sei, versuchte ich vor Allem durch einige Reactionen festzustellen. War es Monochlorcitramalsäure, so konnte das charakteristische Baryumsalz Aufklärung geben. Deshalb wurde die Säure mit Kreide abgesättigt und zur abfiltrirten Flüssigkeit Chlorbaryum zugesetzt. Nach kurzer Zeit traten schon die Krystallisationen ganz in derselben Weise ein, wie bei der aus Citraconsäure bereiteten Monochlorcitramalsäure, immer reichlicher sich ausscheidend. Nach zwei Tagen wurde das ausgeschiedene Salz gesammelt und gewaschen. An der Luft getrocknet hatte es gleichen Baryumgehalt mit dem von Gottlieb (Wien. Akad. Ber. 64, 2. Abth. 233) beschriebenen Salze von der Zusammensetzung: $C_5H_5BaClO_5 + 4H_2O$, denn:

I. 0,978 Grm. gaben 0,585 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 35,18% Baryum.

II. 0,929 Grm. gaben 0,553 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 35,00% Baryum.

Berechnet sind für das monochlorcitramalsaure Baryum obiger Zusammensetzung 35,17% Baryum.

Dieses Salz gehört nun offenbar der Monochlorcitramalsäure an, und noch mehr erhärtet wurde diese Thatsache dadurch, dass die Säure in kochendes Barytwasser eingetragen wurde, dessen Kochen dann eine Stunde fortgesetzt, worauf durch Kohlensäure das überschüssige Barythydrat entfernt wurde und im Filtrat vom kohlensauren Baryt durch Eindampfen und Erkalten die schönen Krystallisationen des nadelförmigen Baryumsalzes der Oxycitraconsäure erhalten werden konnten.

Ist nun der aus dem Dichloradditionsproducte durch Substitution eines Chloratoms durch Hydroxyl hervorgegangene Körper für Citraconsäure und Mesaconsäure identisch, so ist deshalb noch nicht ausgeschlossen, dass die beiden Fällen entsprechenden Dichlorproducte nur isomer seien. Diese Frage zur Entscheidung zu bringen, scheinen die Eigenschaften dieser leicht zersetzlichen Körper kaum zuzulassen; hingegen dürften sich die Bromadditionspro-

Digitized by Google

ducte besser dazu eignen, weil sie nicht so wie die Chloradditionsproducte so leicht ein Halogenatom substituiren lassen und deshalb leichter rein darzustellen sind. Was für die Bromadditionsproducte gilt, muss naturgemäss auch für die analogen chlorhaltigen Substanzen gelten, und ich nahm deshalb ein vergleichendes Studium auf von Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure.

Was die Untersuchung ersterer Säure anbelangt, so hat Kekulé dieselbe mit Ausführlichkeit behandelt, während er sich beim Studium der zweiten Säure und ihrer Reaction nur auf Weniges beschränkte. Hierbei führt er einzig als unterscheidend an, die verschiedene Löslichkeit beider Säuren in Wasser, während er als beiden gemeinschaftlich die Zersetzungsfähigkeit zu Monobromcrotonsäure beschreibt. Die aus beiden erhaltene Monobromcrotonsäure zeigt nahezu vollständige Uebereinstimmung in Bezug auf den Schmelzpunkt, so dass die Identität der auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Säuren in hohem Grade wahrscheinlich ist. Ob die aus Mesaconsäure entstehende Monobromcrotonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam ebenfalls Isobuttersäure giebt, bin ich eben daran zu untersuchen.

Ich hielt vorläufig die Verschiedenheit von Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure keineswegs für entschieden und stellte mit letzterer Säure mehrere Versuche an, um deren Resultate zu vergleichen mit jenen, welche Kekulé für Citrabibrombrenzweinsäure beobachtete.

Mesabibrombrenzweinsäure.

Eine der ersten Reactionen, welche ich mit dieser Säure vornahm, bestand in der Einwirkung überschüssigen Barythydrats auf dieselbe, die in der oft beschriebenen Weise eingeleitet wurde. Die gekochte, vom überschüssigen Barythydrat befreite Lösung gab beim Eindampfen die unverkennbaren Krystallisationen des oxycitraconsauren Baryums, so dass also Mesabibrombrenzweinsäure sich bei

Digitized by Google

dieser Reaction ganz ebenso verhält, wie das entsprechende Citraconsäurederivat.

Die nächstfolgende Zersetzung der Mesabibrombrenzweinsäure war jene durch Einwirkung der Hitze. Die krystallinischen Krusten der genannten Säure wurden in eine Retorte gebracht und erhitzt. Bald schmolz die Säure und begann eine siedende Bewegung der Flüssigkeit, worauf sich reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff entwickelten, während in der Retorte ölige Streifen auftraten, die sofort zu fettglänzenden Schuppen erstarrten. Letztere wurden mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen nochmals destillirt, worauf das sofort erstarrende Destillat wieder wie früher mit Wasser behandelt und dann getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 97°, also nahezu übereinstimmend mit dem des Bromcitraconsäureanhydrids. In Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt, gab die Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorbaryum nach einiger Zeit eine Krystallisation eines schwer löslichen Baryumsalzes, worin neuerdings Uebereinstimmung besteht mit Bromcitraconsäure.

Bei 100° getrocknet gab dieses Salz an Baryumgehalt wie folgt:

0,546 Grm. gaben 0,366 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 39,41%; berechnet für $C_5H_3BrBaO_4$ sind 39,82%.

Dass somit die Destillationsproducte der Mesabibrombrenzweinsäure mit jenen der Citrabibrombrenzweinsäure übereinstimmen, ist nicht zu bezweifeln, und bei Erwägung der beiden hier mitgetheilten Thatsachen die Wahrscheinlichkeit der Identität beider Säuren eine um so grössere geworden. Jedoch halte ich es geboten, vor der endgiltigen Entscheidung einen sorgfältigen Vergleich zu ziehen zwischen den Salzen beider Säuren, mit welcher Arbeit ich eben beschäftigt bin und bald darüber Bericht erstatten werde können, während ich das hier über Mesabibrombrenzweinsäure Gesagte nur als eine vorläufige Mittheilung betrachtet wissen möchte.

Digitized by Google

Herrn Professor Gottlieb, welcher mir durch manchen Rath die Durchführung dieser Arbeiten wesentlich erleichterte, wurde ich dadurch in hohem Grade zu Dank verpflichtet.

Notizen über Erkennung der Farbstoffe, welche zum Färben des Weines benutzt werden;

von

Dr. R. Stierlein in Luzern.

Es ist wohl unter den sämmtlichen Nahrungsmitteln keines, welches so sehr der Verfälschung unterworfen ist, als gerade der Wein, speciell der Rothwein. Die Industrie der Rothweinfabrikation, denn so darf sie wohl bezeichnet werden, ist einestheils hervorgerufen durch die hohen Zölle, welche einzelne Regierungen oder städtische Behörden auf dem Weine erheben, anderntheils durch die Sucht, mit möglichst wenig Arbeit und Capital in möglichst kurzer Zeit viel Geld zu verdienen. Dass es Leute giebt, welche in den Zeitungen gegen so und so viel Honorar „gründliche Anleitung zur Weinbereitung[1]) ohne Trauben" ausposaunen und sich als „Chemiker" unterschreiben, kann man im Inseratentheil von deutschen und schweizerischen Blättern sehen; dass Rothweinuntersuchungen daher auch einen guten Theil unter den Nahrungsmitteluntersuchungen ausmachen, ist leicht zu begreifen. Ueber den Nachweis der Rothweinfälschungen ist nun von den Chemikern schon Vieles geschrieben worden, worunter sich auch Angaben finden, die nicht präcis sagen, mit wie viel Reagens gearbeitet worden, so dass man je nach der angewandten Menge zu ganz verschiedenen Schlüssen kommen kann und muss.

---

[1]) Wir sind durchaus nicht gegen die Fabrikation von gesunden weinartigen Getränken, eben so wenig gegen eine wirkliche Verbesserung des Weines (Gallisiren) in schlechten Jahrgängen, finden aber, der Verkäufer solle das Kind beim wahren Namen nennen und nicht etwas als Produkt der Rebe verkaufen, wenn es dieselbe nie gesehen!

Digitized by Google

Um nun auch für diejenigen, welche sich nicht speciell während längerer Zeit mit Weinuntersuchungen und Farbstoffproben beschäftigen können, ein klares Bild von der Prüfung auf verschiedene Zusätze und deren sicheren Nachweis zu entwerfen, wurde die betreffende Arbeit durchgeführt. Es wurden dazu Rothweine von unzweifelhaft echter Herkunft aus Ungarn, Tyrol, Piemont, der Schweiz, vom Rhein, aus Frankreich und Spanien genommen und bei allen der Farbstoff nach dem s. Z. von Glénard angegebenen, sehr zweckmässigen Verfahren dargestellt.

Das Verfahren besteht darin, dass man ein gewisses Quantum Wein, z. B. 250 Cc., so lange mit Bleiessig (Acetum Plumbi der Apotheken) versetzt, als derselbe einen Niederschlag erzeugt. Man sammelt diesen auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser wiederholt aus und trocknet ihn bei 100°. Man zerreibt ihn nun zu nicht sehr feinem Pulver und bringt ihn in eine unten zur Spitze mit enger Oeffnung ausgezogene Glasröhre, in die man vorher etwas Baumwolle gestopft hat, giebt etwa 25 Cc. mit Salzsäuregas geschwängerten Aether darauf, und nachdem dieser abgeflossen, wiederholt man diese Operation nochmals mit einem gleichen Quantum salzsäurehaltigen Aethers. Es ist gut, wenn der Aether langsam durchfliesst, damit das mit dem Weinfarbstoff, dem sog. Oenolin ($C^{20}H^{10}O^{10}$), verbundene Bleioxyd vollständig in Chlorblei umgewandelt wird. Der Weinfarbstoff ist jetzt nur noch mechanisch mit dem Chlorblei, Bleisulphat, Bleiphosphat etc. gemengt und giebt denselben eine scharlachrothe Farbe. Den salzsäurehaltigen Aether kann man sich leicht auf die Art darstellen, dass man in eine etwas grössere zweihalsige Flasche etwa einen Finger hoch gewöhnliche käufliche Salzsäure giesst, an den einen Hals der Flasche 2—3 etwa zu $^1/_3$ mit reinem Aether gefüllte Waschfläschchen anfügt und nun durch die andere Oeffnung eine Trichterröhre steckt, welche kaum unter die Oberfläche der Salzsäure taucht; man giesst nun kleine Portionen gewöhnlicher concentrirter

Digitized by Google

Schwefelsäure durch die Trichterröhre zu, die Schwefelsäure bewirkt durch Wasserentziehung und gleichzeitige Erwärmung anfangs eine langsamere, nachher eine raschere Entwickelung von salzsauren Dämpfen. Der Aether des ersten Fläschchens ist auf diese Art in kurzer Zeit mit Salzsäuregas gesättigt.

Nachdem der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Aether behandelt worden, wird durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Aether, worin der Farbstoff unlöslich, die überschüssige Salzsäure sorgfältig daraus entfernt, wozu 6 Proben zu je 10 Cc. in der Regel ausreichen werden. Dann trocknet man die Röhre sammt Inhalt im Luftbad, und wenn man einen Aspirator zur Verfügung hat, mit einem solchen, wobei man natürlich die Luft von der weiten Oeffnung nach der Spitze der Röhre hinstreichen lässt. Nun wird die Röhre luftdicht auf einen Kolben gesetzt, die obere Oeffnung mit durchbohrtem Kork und ziemlich langem Bogenrohr versehen, und man hat einen sog. Anthon'schen Extractionsapparat, in welchem man mit Hülfe von 50 Cc. Weingeist (36°) durch wiederholtes Ueberdestilliren und Zurückfliessenlassen dem Bleiniederschlag den Rothweinfarbstoff vollständig entzieht. Bei sämmtlichen echten Weinen wurde dieser Bleiniederschlag schon beim 3. Male blass fleischfarben, beim 4. oder 5. Male schön weiss, während der Alkohol ein prachtvolles Roth annahm. Wenn man diese 50 Cc. nun mit destillirtem Wasser auf 250 Cc. ergänzt, so ist der Farbstoff wieder in der ursprünglichen Verdünnung; man wird die Farbenstärke aber etwas geringer finden als im Wein, und diese Lösung ist nicht sehr haltbar, denn es setzen sich nach 12—24 Stunden rothbraune Flocken ab; die alkoholische Lösung dagegen ist sehr haltbar, ich habe solche Monate lang aufbewahrt. Nachdem sich bei diesen Weinen der Rothweinfarbstoff als unzweifelhaft echt erwiesen, wurden die unten angegebenen Versuche in der angegebenen Weise ausgeführt, und es zeigte sich dabei eine so zu sagen völlige Uebereinstimmung; es waren Weine von 5 Monaten, 1—4 Jahren, auch einige gegypste (franz. und

Digitized by Google

spanische), bei welchen die Nüance des Bleiniederschlages etwas heller war.

Der Grund, warum ich nicht Mulder's Verfahren zur Darstellung des Weinfarbstoffes angewandt, ist der, weil es schwierig ist zu sehen, wann vollständige Zersetzung des Bleiniederschlages eingetreten und man an einem schwarzen Niederschlag von Schwefelblei kein Rosa oder Lila wahrnehmen kann.

Es wurden nun mit den unten folgenden Substanzen Abkochungen oder Lösungen in weissem Wein gemacht und diese mit einem Gemisch von ca. 10 Vol. % Alkohol und 90 Vol. % Wasser verdünnt, bis sie, sofern das Auge beurtheilen konnte, die gleiche oder nahezu die gleiche Stärke in der Farbe hatten, wie ein Beaujolais 1873er. Dieser mit verschiedenen Substanzen roth gefärbte weisse Wein wurde nun einestheils für sich geprüft, anderntheils im Gemisch zu 30 % mit 70 % von dem oben erwähnten Beaujolais und dafür diejenigen Proben gewählt, welche nicht nur am leichtesten auszuführen sind, sondern auch zugleich entscheidende Resultate geben. Da es nun immer eine missliche Sache ist, Farben mit Worten ausdrücken zu wollen, und ausserdem diese Wahrnehmungen individuell sein können, so möchte ich Jedem rathen, der öfter Weinuntersuchungen mit Prüfung auf den Farbstoff machen muss (und ein gewissenhafter Chemiker wird nie über einen Rothwein urtheilen, bevor er den Farbstoff geprüft), sich die Serien von Blei- und Thonerde-Niederschlägen in kleinen Fläschchen getrocknet und genau bezeichnet aufzubewahren. Man muss zur Reindarstellung des Farbstoffes (siehe oben) den Niederschlag so wie so trocknen und hat dann in streitigen Fällen das Vergnügen, den Weinlieferanten, der diese kritische Farbstoffprüfung gerne wird überwachen wollen, selbst sagen zu lassen, was für ein Farbstoff im Wein sei, d. h. man zeigt ihm die Serie und er wird ganz sicher die dem erhaltenen Niederschlag am nächsten kommende Farbe bezeichnen! Es ist zweckmässig, die Bezeichnung nicht gerade in der Landessprache oder mit gar zu grossen Lettern vorzunehmen, oder dann

Digitized by Google

Vergleichende Untersuchung verschiedener zum Färben des Rothweines gebrauch

Untersuchung der Flüssigkeiten.

	2 Cc. Ammoniak (10 proc.) 0,5 Cc. Schwefelammonium und 25 Cc. Abkochung oder Saft. Wein mit 30% des vorigen. abfiltrirt u. auf 100 Cc. mit Aq. dest. ergänzt.		2,0 Mangansuperoxyd und 25 Cc. Abkochg. od. Saft. Wein mit 30% d. vor. geschüttelt und nach 10 Minuten abfiltrirt.		25 Cc. Natr. bicarb. (1/12 Lösung) und 25 Cc. Abkochung oder Saft Wein mit 30% d. vor. auf 250 Cc. mit Aq. dest. ergänzt.		2,5Cc.rein conc. Sal petersäu u. 25C.We m.30%Ge 10 Min. in Wasserba bei 85–9 erhalten
Aechter Rothwein	Filtrat rein grün		Filtrat blassstrohgelb		durchfallendes Licht dunkelgraublau		bleibt rot
Campêche Abkochung in Wein)	roth	(Filter braun) roth	schwarz-braun	braun-roth	kirschroth	schmutz. brnroth	gelb
Fernambuk Abkochung in Wein)	roth	(F. violett) roth	dunkel-braun	braun-roth	hellroth	lila	gelb
Klatschmohn Papav. Rhoeas. Abkochung in Wein)	braun	(F. braun) braunroth	braun	braun-roth	violett	violett	braun
Pappelmalve (Malv. arbor. Abkochung in Wein)	braun	(F. braun) braungrün	gelbbrn. hell	gelb-braun	blauviolett	blaugrün	gelb
Heidelbeersaft gegohren	braun	(F. schmtz. blaugrün) braunroth	braun	gelb-braun	dunkelblau	blaugrau	roth
Kirschensaft gegohren	braunroth	(F. braun) braunroth	hell-braun	gelb-braun	braunroth	braun-violett	gelb
Hollunderbeer-saft (Sambuc. nigr.)	braun	(Filter braungrün) braungrün	braun	gelb-braun	schmg. viol. (an d. Oberfl mit Stich in's Grüne)	schmutz. violett	gelb
Cochenille Abkochung in Wein)	roth	(F. violett) roth	gelb	gelb-braun	scharlach-roth	röthlich violett	gelb
Lakmus Abkochung in Wein)	braunroth	(F. schmtz. graublau) violett	dunkel strohgelb	hell Sepia	blau	blau	gelb
Fuchsin (in Wein)	braunroth	(F. violett braun	roth	gelb-braun	kirschroth hell	röthlich violett	gelb
Roth. Rübensaft m. Wein abgekocht)	violettroth	(F. braun) braunviol.	rothbrn.	gelb-braun	roth	violett	braungelb
	A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2	D

Digitized by Google

tanzen für sich sowohl als im Gemisch à 30 % mit echtem Rothwein.

Januar und Februar 18

625 Baryumsuperoxyd und 25 Cc.		5,0 Zink 2 Cc. conc. SO^3 25 Cc. Flind	100 Cc. Alaunlösung (8 %) gemischt mit 100 Cc.		Bleiessig, so lange zugefügt, als er noch etwas fällt aus 250 Cc.	
ochung r Saft	Wein mit 30 % des vorigen	nach 24 Std.	Abkochung oder Saft	Wein mit 30 % des vorigen.	Abkochung oder Saft	Wein mit 30 % der vor.
ch 24 Stunden abfiltrirt legentlich geschüttelt).			u. gefällt mit je 100 Cc. Lösg. (10 %) von porc. kohlens. Amm. Farbe des Niederschlages auf dem Filter, feucht.			
sigkeit hellbraunroth ederschlag graublau (feucht)		bleibt roth	Fl. bräunlichgrün N. schieferfarben		Fl. farblos N. graublau	
othviol. dunkel- iolett	Fl. rothviolett N. schmutzig violett	gelbbraun	Fl. braun N. dunkel violett	Fl. schwach braun N. violett	Fl. lila N. schwarz- violett	Fl. gelblich N. viol. blau
. roth carmoi- uroth	Fl. hellroth N. theils roth theils graublau	hellroth	Fl. roth N. roth	Fl. dunkelrosa N. grauviolett	Fl. roth N. violettroth	Fl. röthlich N. bläul. lila
braun grau- raun	Fl. rothbraun N. grau und graublau	roth geblieben	Fl. roth N. dunkel schiefrgrau	Fl. violettroth N. schmutzig graublau	Fl. röthl. braun (schwach gef.) N. dunkel schieferfarben	Fl. röthlich N. graublau
hellbrn. grün rngrün	Fl. schmutzig braungrün N. schmutzig blaugrau	hellroth	Fl. grünlich braun N. graublau	Fl. braungrün N. graublau	Fl. farblos N. bläul. grün	Fl. farblos N. graugrn.
. roth schön kel viol.	Fl. roth N. lila	roth	Fl. schön violett N. brnviol.	Fl. braungrün N. dnkl. grviol. (mit Stich in's Braune)	Fl. farblos N. graublau	Fl. röthlich N. dunkel graublau
gelb raubrn. Stich Roth	Fl. braun N. dunkelgrau	braun	Fl. fast farblos N. brngrau	Fl. braun N. schmutzig graublau	Fl. gelblich N. graubraun	Fl. gelblich N. graubrn
elbgrn. hmutz. ngrün	Fl. schmutzig braunroth N. gräul. blau	roth	Fl. violroth N. grauviol.	Fl. violett N. grauviolett	Fl. farblos N. dnkl. blgrün (wird an d. Luft mehr u. mhr blau)	Fl. bläulich N. ziemlich rein blau
ellgelb öthlich olett	Fl. röthlich N. blauviolett	gelb	Fl. rosa N. carmin- lack	Fl. lebhaftroth N. violettroth	Fl. schw. viol. (fast farblos) N. dunk. viol.	Fl. farblos N. graubla
arblos hmutz. melbl.	Fl. bräunlich N. bläul. grau	farblos	Fl. hellblau- violett N. blauviol.	Fl. schmutzig braunroth N. graublau	Fl. farblos N. hellblau mit Stich in's Graue	Fl. farblos N. schmutz graublau
ellgelb farblos rosa	Fl. hellgelbbrn. N. röthl. viol.	gelb, dann farblos, zuletzt violett	Fl. roth N. hellroth	Fl. roth N. lila	Fl. roth N. hellroth	Fl. roth N. röthlich lila
ellroth- raun raubrn.	Fl. röthl. lila N. graulila	fast farblos (gelblich)	Fl. röthlich N. röthl. lila (couleur lie de vin)	Fl. röthlich N. graulila	Fl. gelbbraun N. röthlich lila (couleur de lie de vin)	Fl. gelbbrn N. graulil
E_1	E_2	F	G_1	G_2	H_1	H_2

Digitized by Google

Vergleichende Untersuchung verschiedener zum Färben des Rothweins echtem

II. Untersuchung der Niederschläge (30 % Zusatz) mit Bleiessig

	Bleiniederschlag aus Rothwein und 30 %:	Der Bleiniederschlag trocken ist gefärbt:	Der Bleiniederschlag wird beim Begiessen mit salzsäurehaltigem Aether im Ueberschusse:	Der Aether färbt sich dabei:	Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in 30 Cc. Wasser gelöst wird durch übermäss. Ammoniak:
1	Aechter Rothwein ohne Zusatz	etwas heller graublau	scharlachroth	schwach gelblich	etwas bräunlich
2	Campêche	blau mit schwach. Stich in's Violett	schmutzig violett	gelb	violett
3	Fernambuk	bläulich lila	lila roth	orangengelb	rothbraun
4	Klatschmohn	grau schwach bläul.	scharlachroth	gelb	gelbbraun
5	Pappelmalve	graugrün	lilaroth	gelb	gelbbrann
6	Heidelbeersaft	dunkel graublau	violettroth	röthlich	dunkel rothbraun
7	Kirschensaft	grau	lilaroth	gelb	dunkel gelbbraun
8	Hollundersaft	etwas dunkler als 6	lilaroth	gelb	dunkel gelbbraun
9	Cochenille	dunkel blau	lilaroth	orange	roth
10	Lakmus	dunkel graublau	lilaroth	schwach rosa	gelblich
11	Fuchsin	violett	violettroth	fast farblos	rothbraun
12	Rothe Rüben	grau	dunkelroth	gelblich	bräunlich gelb

Digitized by Google

gebrauchter Substanzen für sich sowohl als im Gemisch à 30 % mit Rothwein.

Januar und Februar 1875.

Der Bleiniederniederschlag mit 50 Cc. Alkohol (36°) behandelt wird:	10 Cc. des weingeistigen Auszuges werden mit		Die Hälfte des ausgezogenen Bleiniederschlages		
	½ Cc. Ammoniak:	1 Cc. Ammoniak:	mit ½ Cc. Ammoniak begossen wird:	mit 10 Cc. Wasser mit 2 % HCl ausgezogen, der rothe Auszug wird mit 3 Cc. Ammoniak:	
weiss	grün	braungrün	—	—	1
violett	violett	dunkel violett	schwarzviolett	violettschwarz	2
violettroth	schmutzig violett	schmutzig violett	grau	röthlich braun	3
lilaroth	schmutzig grün	graugrün	grau	grünlich braun	4
lilaroth	grün	gelbgrün	graubraun	gelbgrün	5
violettroth	schmutzig blaugrün	dunkel blaugrün	grauviolett	dunkel braungrün	6
bräunlich lila	graugrün	braungrün	grauschwarz	hellbraun (mit Stich in's Grüne)	7
bräunlich lila	braungrün	graubraun	blauschwarz	bräunlich	8
lila	violett	violett	graulila	braunviolett	9
lila	graugrün	grünlich grau	graulila	graubraun (mit Stich in's Grüne)	10
hell violett	lila	violett	violett	röthlich braun	11
hell lila	braunviolett	braun	hellgrau	blassgelb	12

Digitized by Google

die Etiquetten rückwärts zu kehren. Es ist misslich, die Farbe eines Niederschlages in einer anders gefärbten Flüssigkeit beurtheilen zu wollen. Dies geschieht weit besser auf dem Filter.

Die Farbe der Niederschläge ändert sich beim Trocknen etwas, sie wird weniger ausgeprägt; will man den Niederschlag feucht beurtheilen, so hat man nur von den ihm voraussichtlich am nächsten kommenden trocknen Niederschlägen einige Körnchen mit einem kleinen Tröpfchen Glycerin auf einem weissen Teller anzureiben und dann zu vergleichen.

Die auf Seite 474—475 stehende Tabelle giebt die Reactionen im Weine selbst, welche in den meisten Fällen genügen mögen; die II. Tabelle, S. 476—477, giebt die Prüfung der Bleiniederschläge, aus welchen klar hervorgeht, dass bei Gegenwart eines andern Farbstoffes als des Oenolin's, der mit Alkohol erschöpfte Bleiniederschlag doch noch genügend den fremden Farbstoff zurückbehält, um charakterisirt zu werden.

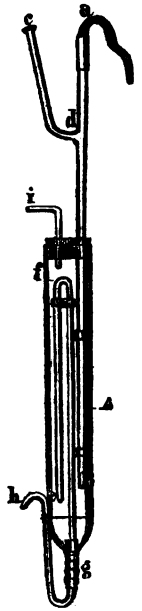
Es sei hier noch bemerkt, dass die von Fauré von Bordeaux angegebene Prüfung mit Tannin und Gelatine, welche bei Weinen mit echtem Farbstoff denselben vollständig niederreisst, so dass die Flüssigkeit farblos oder schwach gelblich erscheint, bei allen als echt erhaltenen Weinen eingetroffen, während alle gemachten Gemische mehr oder weniger roth oder violett bleiben; die Niederschläge zeigten aber feucht keine sehr deutlichen Farbenunterschiede, und beim Trocknen noch weniger, so dass diese Probe nicht in die Tabelle aufgenommen worden. Liguster- und Phytolacca-Beeren, sowie noch einige Fruchtsäfte, die ebenfalls zum Färben gebraucht werden, standen mir diesen Winter nicht zur Verfügung, sollen aber später gemacht werden.

Digitized by Google

Laboratoriums-Apparate;

von Dr. O. Bach.

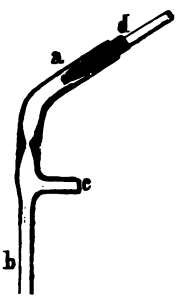
A. Wassergebläse. Um beim Glasblasen des lästigen Tretens überhoben zu sein, habe ich mir ein Wassergebläse construirt, dessen ich mich schon seit einiger Zeit in meinem Laboratorium bediene. Wie aus der nebenstehenden Zeichnung ersichtlich, besteht dasselbe aus der von Jagno construirten Wasserluftpumpe abcd nur mit dem Unterschiede, dass der an das Rohr ab angesetzte, etwas weitere Schenkel cd nach oben gebogen und etwas höher als bis a hinaufreicht. Die durch den pulsirenden Kautschukschlauch durch cd eingesaugte Luft gelangt in die ungefähr 4 Centim. weite und 50 Centim. lange unten ausgezogene Röhre A, in welcher die Pressung erfolgt, indem das gleichzeitig mit eingeführte Wasser durch das Rohr efgh abfliesst. Dasselbe ist so gebogen, dass e und h auf gleicher Höhe stehen, so dass das eingelaufene Wasser erst dann ablaufen kann, wenn in A ein Luftdruck erzeugt worden ist, welcher einer Wassersäule von der Höhe ef das Gleichgewicht hält. Die in A gepresste Luft entweicht durch das Rohr i, welches mittelst Schlauch mit der Gebläselampe verbunden wird. Wenn der Apparat im Gang ist, erhält man eine sehr constante Stichflamme von grosser Hitzkraft, deren Hauptvortheil in der Gleichmässigkeit des Blasens und der dadurch bedingten ruhigen Flamme besteht. Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass der Apparat eben so wohl als Pumpe gebraucht werden kann. Man hat dann nur nöthig, bei c einen Stopfen mit dem Bunsen'schen Ventile einzusetzen, mit welchem das zu evacuirende Gefäss verbunden wird.



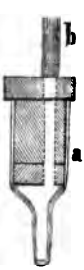
B. Spritzflasche mit constantem Strahl, die vor der bisher gebräuchlichen den Vortheil hat, dass das Kautschukventil nicht mit Wasser und Dampf in Berührung kommt, und dadurch viel längere Zeit functionirt, kann man leicht aus jeder gewöhnlichen Spritzflasche erhalten, wenn man an Stelle des gewöhnlichen das Seite 480 abgebildete Blaserohr einsetzt. Dasselbe besteht aus dem etwa 8 Mm. weiten und 6 Centim. langen Glasrohr a, an welches das dünnere Glasrohr b angeschmolzen ist. Un-

Digitized by Google

gefähr an der Verbindungsstelle beider Röhren ist rechtwinklig zu b das gleich starke, aber nur etwa 2 Centim. lange Rohr c angesetzt. Oberhalb c ist das weite Rohr a etwas verdichtet und umgebogen und bei d ist ein Bunsen'sches Ventil eingesetzt. Beim Gebrauch hat man b in den Kork der Spritzflasche zu stecken, verschliesst c mit dem Daumen, während man die Flasche in der Hand hält, und bläst durch d Luft in die Flasche. Es wird dann so lange ein Wasserstrahl ausgetrieben, bis der Druck im Innern der Flasche wieder gleich dem der äusseren Luft ist.



C. Gashahn. Sehr oft kommt man in die Lage, aus einem Gashahne zwei Lampen zu speisen. Die in diesem Falle zur Regulirung der Flamme gebrauchten Quetschhähne mit Stellschraube haben, ganz abgesehen von ihrer Kostspieligkeit, mehrfache Uebelstände, zumal wenn die Schläuche weit und dickwandig, oder hart sind, oder wenn dieselben nach längerem Zugepresstsein auf einander kleben. Ich bediene mich, um diesen Uebelständen überhoben zu sein, des nebenbei abgebildeten Verbindungshahnes. Derselbe besteht aus der 10—12 Mm. weiten, 5 Centim. langen, an der einen Seite verjüngten Glasröhre a, in welche ein von dem oberen Ende bis zur Verjüngung reichender Kork, welcher gut schliessen muss, aber doch mit Leichtigkeit gedreht werden kann, hineinpasst. Derselbe wird durchbohrt, so zwar, dass die Durchbohrung nicht in der Mitte, sondern am Rande sich befindet. Sodann schneidet man von dem durchbohrten Korke eine Scheibe von ungefähr 5 Mm. Dicke ab, und schiebt dieselbe in die Röhre a, bis sie auf der Verjüngung fest aufsitzt, hinein. In das Loch des anderen Theiles des Korkes kittet man eine Glasröhre b, und nachdem der Kork behufs leichterer Drehung etwas gefettet worden, schiebt man denselben bis auf die bereits in der Röhre sitzende Korkscheibe hinein. Sobald die beiden Durchbohrungen auf einander fallen, kann das Gas zu der einen Röhre ein- und zu der anderen ausströmen. Durch Drehen des Rohres b kann durch gegenseitige Verschiebung der Durchbohrungen der Durchgang des Gases auf das Beste regulirt oder ganz abgesperrt werden. Durch eine auf a und b angebrachte Marke kann bezeichnet werden, bei welcher Stellung der Hahn geschlossen oder offen ist.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google